E1HH6

REVISTA DE CHIMIE ✦ 25 ✦ Nr. 7 ✦ 1974

REVISTA DE CHIMIE

EDITATĂ DE
INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

IULIE 1974
Vol 25 p. 525 — 604
BUCUREȘTI — ROMÂNIA

7

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE CRAIOVA

COMBINATUL CHIMIC—CRAIOVA

Produce și livrează:

I. PRODUSE ANORGANICE

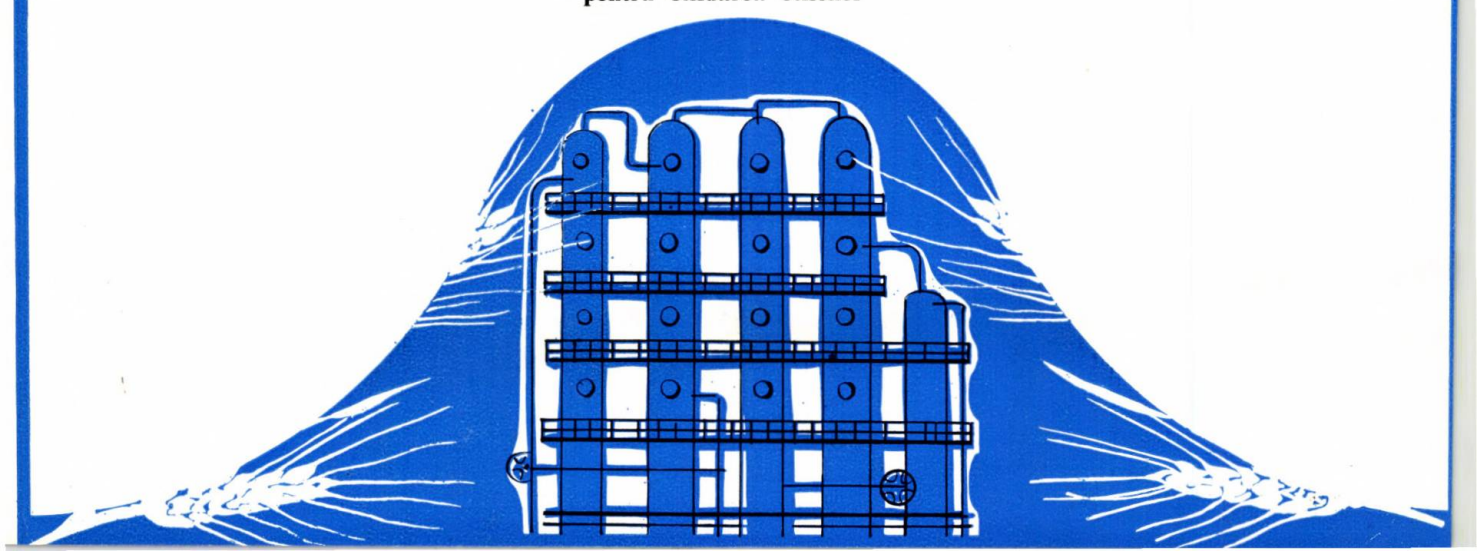
- oxigen tehnic
- oxigen lichid
- azot comprimat
- azot lichid
- bioxid de carbon lichid
- amoniac tehnic
- azotat de amoniu
- uree îngrășământ
- uree furajeră
- uree tehnică
- nitrocalcar
- îngrășăminte foliare cu conținut de microelemente
- îngrășăminte lichide complexe pentru culturi intensive

II. PRODUSE ORGANICE

- acetaldehidă
- paraacetaldehidă
- acid acetic
- butanol
- metiletilpiridină
- acid nicotinic zootehnic
- acid nicotinic farmaceutic
- acid izonicotinic
- alfa-picolină
- acetat de butil
- acetat de metil
- acetat de vinil monomer
- alcool polivinilic soluție N. 65—98
- poliacetat de vinil: sortimente plastifiate și neplastifiate

III. CATALIZATORI

- pentru conversia gazului metan
- pentru conversia oxidului de carbon
- pentru sinteza amoniacului pentru desulfurarea gazului metan
- pentru oxidarea bioxidului de sulf
- pentru hidrogenarea croton-aldehidei
- pentru sinteza acetatului de vinil
- pentru hidrofinarea produselor petroliere
- pentru hidrodesulfurarea distilatelor petroliere
- pentru oxidarea etilenei



Nr. 7
IULIE
VOL. 25
1974

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

I. LUPȘA 525—530 Cercetări privind alcooliza oxazolonelor nesaturate. I. Beta-cloretanoliza și beta-hidroxietanoliza

I. V. NICOLESCU 531—532 Recenzia volumului: „Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari" de acad. dr. ing. Elena Ceaușescu

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU și ALEX. SZEP 533—537 Modelarea procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf. II. Influența temperaturii

C. DUMITRESCU și D. IONESCU 538—542 Contribuții la studiul stratului străpuns — ca un aspect al fluidizării

V. GH. VODĂ 543—546 Pătratul greco-latin: o metodă statistică de planificare a experimentelor. Aplicații în chimie

L. FODOR 547—552 Reactoare pentru sinteza amoniacului. Realizări, tendințe, perspective

Șt. ZUCA, I. GAȚASIU D. GĂCESCU și M. ONIȘOR 553—560 Efectul anodic la electroliza ignee a sistemului criolit — alumină.

P. POPOVICI- jr. și D. VĂITEANU 561—568 Aprecierea cazurilor de coroziune sub sarcină a utilajului chimic

CHIMIE ANALITICĂ

G. STĂNESCU, A. SOARE și A. LUPU 569—572 Studiul spectroscopic în infraroșu al unor tenside pe bază de amine grase polietoxilate

Gr. POPA, A. DĂNEȚ și I. BACIU 573—576 Studiul spectrofotometric al reacției paladiului cu dibenz-*p*-dioxin-2-aldoxima și dibenz-*p*-dioxin-2-acetiloxima prin extracție în benzen

S. J. RAI, J. V. G. KRISHNAMURTHY și O. C. SAXENA 577—578 Microdeterminarea titrimetrică directă a cadmiului. I. Microdeterminarea cadmiului și plumbului în soluție fără separare

G. E. BAIULESCU și I. CRĂCIUN 578—581 Studii de extracție în sistemul Au(III)—HCl—alcooli butilici

C. MANOLIU și B. TOMI 582—585 Unele aspecte ale comportării titanului în flacără de protoxid de azot—acetilenă, la determinarea sa prin spectrofotometrie de absorbție atomică

A. BÂTCĂ și M. IONESCU 585—589 Determinarea concomitentă a cationilor metalelor grele în apele reziduale industriale

PROGRESE ÎN CHIMIE
590

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
593

DOCUMENTARE
598

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE „NAVODARI"

PRODUCE:

PENTRU INDUSTRIE

- *Acid sulfuric tehnic*
- *Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)*
- *Acid sulfuric reactiv*
- *Nămol selenios*
- *Cenuși de pirită cu 52% Fe*
- *Acid fluosilicic*
- *Criolită*
- *Fluorură de aluminiu tehnică*
- *Utilaj chimic*

CIch NAVODARI

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat: Calitatea I 45% P_2O_5 • Calitatea II 40% P_2O_5 • Calitatea III 38% P_2O_5

Superfosfat simplu pulbere: 18 — 20% P_2O_5 • Superfosfat simplu granulat 18 — 20% P_2O_5

Centrala industrială de îngrășăminte chimice—Craiova

CONTENTS

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

I. LUPŞA

Research concerning the Alcoolysis of Unsaturated Oxazolones. I. Beta-chlorethanolysis and Beta-hydroxiethanolysis 525

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU, ALEX. SZEP

The Modelling of the Obtention Process of Sodium Thiosulphate from Sulphite and Sulphur. II. The Influence of Temperature 533

C DUMITRESCU, D. IONESCU

Contributions to the Study of the Pierced Layer as a Particular Aspect of Fluidization 538

V. GH. VODĂ

The Greco-Latin Square: A Statistical Method for Experiment Planning. Applications in Chemistry 543

L. FODOR

Reactors for Ammonia Synthesis. Achievements, Trends, Prospects..... 547

ŞT. ZUCA, I. GALASIU, D. GĂGESCU, M. ONIŞOR

The Anodic Effect in the Igneous Electrolysis of the Cryolite-Alumina System 553

P. POPOVICI-JR., D. VĂITEANU

Estimation of the Cases of Corrosion under Load of the Chemical Equipment..... 561

ANALYTICAL CHEMISTRY

G. STĂNESCU, A. SOARE, A. LUPU

The Infrared Spectroscopic Study of Some Tensides on the Basis of Fat Polyetoxylated Amines 569

GR. POPA, A. DĂNEŢ, I. BACIU

A Spectrophotometric Study of the Reaction of Palladium with Dibenz-p-Dioxine-2-Aldoxime and Dibenz-p-Dioxine-2-Acetyloxime by Benzene Extraction 573

S. J. RAI, J. V. G. KRISHNAMURTHY, O. C. SAXENA

Direct Titrimetric Microdetermination of Cadmium. I. Microdetermination of Cadmium and Lead in one Solution, without Separating 577

G. E. BAIULESCU, I. CRĂCIUN

Extraction Studies in the System Au (III)-HCl-Butylic Alcohol 578

C. MANOLIU, B. TOMI

Some Aspects of Titanium Behaviour in Nitrogen — Acetylene Protoxide Flame in its Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry 582

A. BĂTCĂ, M. IONESCU

The Simultaneous Determination of the Cations of Heavy Metals in Residual Industrial Waters 585

I. Lupşa: **Research concerning the Alcoolysis of Unsaturated Oxazolones. I. Beta-chlorethanolysis and Beta-hydroxiethanolysis**

The paper presents the results of research carried out in order to determine the optimum alcoolysis-conditions of some unsaturated oxazolones under the action of ethylenechlorydrine and ethyleneglycol, since the conditions applied in the case of Me—OH and Et—OH are ineffective.
In the light of some theoretical considerations concerning the transesterification process on which the alcoolysis of oxazolones is based, which are exposed in the introductory part, the conclusion was reached and then experimentally checked that in the case of ethylene chlorehydrine the high concentrations of HO- should be avoided (the most efficient being 5% KOH). In the case of beta-hydroxiethanolysis, the basic catalysis can be replaced by an adequate temperature increase.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 525
D.C. 547.787:66.092

I. Balasanian, I. Grigoriu, Alex. Szep: **The Modelling of the Obtention Process of Sodium Thiosulphate from Sulphite and Sulphur. II. The Influence of Temperature**

The paper presents the research work carried out in order to establish the macrokinetic and mathematical mechanisms of the obtention process of sodium thiosulphate from sulphite and sulphur. The influence of temperature on the global speed of the process has been experimentally studied by using the reactor contact model with stirring with biphasic reaction mass. The validity conditions of the macrokinetic models have been established by tracing the dependences specific to the differential and integral models of the process.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 533
D.C. 661.833.544

C. Dumitrescu, D. Ionescu,: **Contribution to the Study of the Piercerd Layer as a Particular Aspect of Fluidization**

The paper presents the results of experiments concerning the hydrodynamic aspects of the pierced fluidified layer carried out in 150- and 235-mm diameter glass columns, using as granulary materials fluidization semicoke, active carbon and nutshell charcoal.
The experimental results obtained by the authors concerning the pressure loss in the layer, the minimum piercing speed, the maximum layer height, the cone angle and the ratio between the diameter of the apparatus and the diameter of the entrance orifice (D/d) are presented in graph form and correlated by means of the formulas suggested in the bibliographical data.
The results are then given concerning the application of the pierced layer technique to the fabrication of active coal and the extrapolation conditions of the results obtained on model in the industrial installation produced in Romania are presented.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 538
D.C. 66.096,5

L. Fodor: **Reactors for Ammonia Synthesis. Achievements, Trends, Prospects**

The industrial synthesis of ammonia is achieved in highly different installations, each of them being adapted to certain characteristic conditions.
The synthesis reactors used in these technologies differ from each other from the viewpoint of construction, transformation yield and utilization fields.
The main types of synthesis reactors are described and their respective uses, advantages and disadvantages are pointed out.

Rev. Chim., **25**, nr. 7, 1974, p. 547
D.C. 661.53.023

St. Zuca, I. Galasiu, D. Găgescu, M. Onişor: **The Anodic Effect in the Igneous Electrolysis of the Cryolite-Alumina System**

The critical current densities for the occurrence of the anodic effect in the cryolite-alumina melts have been determined as a function of the alumina concentration in the electrolyte and the cryolitic ratio. The variation in the critical current density for the CaF_2 and LiF additions as well as for some impurities such as SiO_2 and Fe_2O_3 existing in the industrial vats for aluminium fabrication has been determined.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 553
D.C. 669.713.7

G. Stănescu, A. Soare, A. Lupu: **The Infrared Spectroscopic Study of Some Tensides on the Basis of Fat Polyetoxylated Amines**

The paper presents a study of the tensides on the basis of polyetoxylated amines and some methods of determining the average etoxylation degree of these compounds on the basis of I. R. absorption spectra. The absorption spectra of polyetoxylated dodecilamine under different reaction conditions as well as the polyetoxylated naphtenic traces with different etoxylation degrees have been studied.

Rev. Chim., **25**, nr. 7, 1974, p. 569
D.C. 543.422.4:661.185.2

Gr. Popa, A. Dăneţ, I. Baciu: **A Spectrophotometric Study of the Reaction of Palladium with Dibenz-p-Dioxine-2-Aldoxime and Dibenz-p-Dioxine-2-Acetyloxime by Benzene Extraction**

The paper presents a study of the reaction of palladium with dibenz-p-dioxine-2-aldoxime and dibenz-2-acetyloxime. The dibenz-p-dioxine-aldoxime allows to determine the palladium within the limits of 0.20—6 μ g Pd/ml with a molar extinction coefficient of 17,024, and the dibenz-p-dioxine-2-acetyl-oxime within the limits of 1—10 μ g Pd/ml with a molar extiction coefficient of 5,107. In the case of dibenz-p-dioxine-2-aldoxime only Ru(III), Os(IV) and sulphate interfere out of the 32 ions tested. The reactants form with palladium two types o fcompounds. At a palladium excess in the reaction medium there precipitates a yellow compound having the composition PdR_2Cl_2, which has been isolated and analysed. At a reactant excess in the reaction medium, there precipitates a compound with the palladium/reactant combination ratio of 1/4 extractible in organic solvents whose combination ratio has been established by the Job method.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 573
D.C. 543.42:546.98

S. J. Rai, J. V. G. Krishnamurthy and O. C. Saxena: **Direct Titrimetric Microdetermination of Cadmium. I. Microdetermination of Cadmium and Lead in one Solution without Separating**

Cadmium has been quantitavively determined by direct titration with hippuric acid using Congo red as indicator. It forms a complex with hippuric acid in the ratio of 1:2 at pH 6.7. In another part. cadmium and lead are titrated, in the descending and ascending order from the top respectively, in one solution without separating. Maximum error for cadmium and lead is 0.35 and 0.38 % respectively,

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 577
D.C. 543.24.063:546.48

СОДЕРЖАНИЕ

И. ЛУПША

Исследования относительно алкоголиза ненасыщенных оксазолонов (I) Бета-хлорэтанолиза и бета-гидроксиэтанолиза 525

И. БАЛАСАНИАН, И. ГРИГОРИУ, АЛЕКС. ШЕП

Моделирование процесса получения натриевого тиосульфата из сульфита и серы. II. Влияние температуры 533

К. ДУМИТРЕСКУ, Д. ИОНЕСКУ

К вопросу изучения проникнутого пласта в качестве особого аспекта по флюидизации 538

В. Г. ВОДЭ

Греко-латинский квадрат; статистический метод по планификации опытов. Применение в химии 543

Л. ФОДОР

Реакторы для синтеза аммиака; достижения, стремления, перспективы 547

ШТ. ЗУКА, И. ГАЛАСИУ, Д. ГЭДЖЕСКУ, М. ОНИШОР

Анодный эффект при огневом электролизе системы криолитг-глинозем 553

П. ПОПОВИЧ-жр., Д. ВАЙТЯНУ

Оценка случаев коррозии под нагрузкой у химического оборудования 561

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. СТЭНЕСКУ, А. СОАРЕ, А. ЛУТУ

И. К. Спектрофотометрическое определение фенола, в присутствие некоторых углеводородов.... 569

ГР. ПОПА, А. ДЭНЕЦ, И. БАЧУ

Спектрофотометрическое изучение реакции палладия с дибенз-р-диоксин-2-ацетилоксимом путем экстракции в бензоле 573

С. Ж. РАИ, Ж. В. Г. КРИШНАМУРТИ, О. К. САКСЕНА

Прямое титриметрическое микроопределение кадмия. I. Микроопределение кадмия и свинца в растворе без отделения. 577

Г. Е. БАЮЛЕСКУ, И. КРЭЧУН

Изучение извлечения в системе Au (III)-HCl-ибутиловых спиритов 578

К. МАНОЛИУ, Б. ТОМИ

Ряд аспектов по поведению титана в пламени азотного протоксида-ацетилена, при его определении атомно-абсорбционной спектрофотометрией 582

А. БЫТКЭ, М. ИОНЕСКУ

Одновременное определение катионов тяжелых металлов в сточной, промышленной воде 585

И. Лупша: **Исследования относительно алкоголиза ненасыщенных оксазолонов (I) Бета-хлорэтанолиза и бета-гидроксиэтанолиза.**

В работе приводятся результаты исследования проведенного с целью определения оптимальных условий по алколизу ряда ненасыщенных оксазолонов под действием этиленхлоргидрина и этиленгликоля, т.е. условия применяемые в случае Me-OH Et Et-OH не убедительны.
На основание ряда теоретических соображений относительно трансэстерификации, которая стоит в основе алкоголиза оксазолонов, указанные в введении, пришли к заключениям, которые были затем проверены на опыте, что для случая этеленхлоргидрина необходимо избегать высокие концентрации HO ; (наиболее активными является 5% KOH), а для случая бета-гидроксиэтанолиза основной катализ может быть заменим соответствующим повышением температуры.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 525
Д.К. 547.787:66.092

И. Баласаниан, И. Григориу, Алекс. Шеп: **Моделированиепроцесса получения натриевого тиосульфата из сульфита и серы. II. Влияние температуры**

В работе приводятся исследования предпринятые с целью установления микрокинетических и математических механизмов по процессу получения натриевого тиосульфата из сульфита и серы. Исследовали опытным путем влияние температуры на общую скорость процесса, применяя реакторно-контактную модель с колебанием, с бифазной реакционной массой. Определение условии по соответствию с макрокинетическими моделями провели путем обозначения специфических зависимостей дифференциальных и интегральных моделей процесса.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974. p 533

Д. К. 661.833.544

К. Думитреску, Д. Ионеску: **К вопросу изучения проникнутого пласта в качестве особого аспекта по флюидизированию.**

В работе приводятся опытные результаты по гидродинамическим аспектам флюидизированного пробуренного пласта проведенные в стеклянных колонках с диаметром в 150 и 235 мм, используя в качестве гранулированных материалов флюидизирующий полукокс, гранулы активного угля и мангал из ореховой скорлупы. Опытные результаты относительно потери давления в пласте, минимальной скорости пробивания, максимальной высоты слоя, угла конуса и отношения между диаметром аппарата и диаметром отверстия входа (D/d) приведены в форме графиков и коррелированы при помощи формул предложенных в библиографических данных. Приводятся далее результаты по применению техники пробуренного пласта при производстве активного угля и условия по экстраполяции полученных результатов на модели промышленной установки сделанной в Румынии.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 538
Д.К. 66.096.5

Л. Фодор: **Реакторы для синтеза аммиака; достижения, стремления, перспективы.**

Промышленный синтез аммиака проводится в установках с большой разновидностью, каждая принаравливается к соотвествующим характерным условиям. Синтетические реакторы применяемые в этих технологиях отличаются конструктивно между собой, с точки зрения выхода превращения и области применения. В статье описываются основные типы синтезных реакторов с указанием области применения, преимуществ и недостатков.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p 547
Д. К. 661.53.023

Шт. Зука, И. Галасиу, Д. Гэджеску, М. Онишор: **Анодный эффект при огневом электролизе системы криолит-глинозем.**

Определили критические плотности тока для появления анодного эффекта в расплавах криолит-глинозем, в зависимости от концентрации глинозема в электролите и от криолитического отношения. Определили также изменение критической плотности тока для добавки $CaFe_2$ и Lif, а также и для ряда загрязнений SiO_2, Fe_2O_3, имеющихся в промышленных чанах для производства алюминия.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 553
Д.К. 669.713.7

Г. Стэнеску, А. Соаре, А. Лупу: **И. К. спектроскопическое изучение ряда тенсидов на основе жирных полиэтоксилированных аминов.**

В работе приводится изучение тенсидов на основе полиэтоксилированных аминов и методы определения средней степени этоксилирования этих составных на основе И. К. абсорбционных спектров. Изучали абсорбционные спектры полиэтоксилированного додециламина додециламина в различных условиях реакции, а также и нафтеновых следов полиэтоксилированных в различной степени этоксилирования.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 569
Д.К. 543.422.4:661.185.2

Гр. Попа, А. Дэнец, И. Бачиу: **Спектрофотометрическое изучение реакции палладия с дибенз-р-диоксин-2-алдоксимом и дибенз-р-диоксин-2-ацетилоксимом путем экстракции в бензоле**

В работе приводится изучение реакции палладия с дибенз-р-диоксин-2-алдоксимом и дибенз-р-диоксин-2-ацетилоксимом. Дибенз-р-диоксин-алдоксим дает возможность определения палладия в пределах 0,20—6 грмл Pd с молярным коэффициентом погасания в 17.024, а дибенз-р-диоксин-2-ацетил-оксим в пределах 1—10 гр Pd мл с молярным коэффициентом погасания в 5107. В случае дибенз-р-диоксин-2-олдоксима из всех 32 испытанных ионов интерферрируют лишь Ru (III), Os (IV) и сульфат. Реактивы образуют с палладием два типа комплексов. При избытке палладия, в реакционной среде осаждается соединение желтого цвета с композицией PdR_2Cl_2, которое было анализировано и изолировано. При избытке реактива из реакционной среды осаждается соединение с отношением комбинирования палладий (реактив в 1/4 извлекаемый в органические сольвенты, комбинирование отношении которых было установлено методом Жоба.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 573
Д. К. 543.42:546.98

С. Ж. Раи, Ж. В. Г., Кришнамурти, О. К. Саксена. **Прямое титриметрическое микроопределение кадмия. I. Микроопределение кадмия и свинца в растворе без отделения.**

Количественно, кадмий был определен путем прямого титрования гипуровой кислотой, применяя в качестве индикатора конговский красный. При pH 6,7 он образует с гипуровой кислотой комплекс с отношением 1:2
С другой стороны свинец и кадмий титруются в этом порядке в растворе без отделения. Максимальная погрешность по определению свинца и кадмия равна 0,38% соответственно 0,35%.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 577
Д. К. 543.24.063:546.48

INHALT

I. LUPŞA

Untersuchungen in bezug auf die Alkoholyse ungesättigter Oxazolone. I. Beta-Chloräthanolyse und Beta-Hydrooxyäthanolyse 525

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU, ALX. SZEP

Modellierung des Prozesses für die Gewinnung des Natriumthiosulphats aus Sulfit und Schwefel. II. Einfluss der Temperatur 533

C. DUMITRESCU. D. IONESCU

Beiträge zur Untersuchung der durchbrochenen Schicht als ein besonderer Aspekt der Fluidisierung 538

V. GH. VODĂ

Griechisch-lateinisches Quadrat: statistische Methode der Versuchsplanung. Anwendung in der Chemie..... 543

L. FODOR

Reaktoren für die Ammoniaksynthese; Leistung, Tendenzen, Perspektiven 547

ŞT. ZUCA, I. GALASIU, D. GĂGESCU, M. ONIŞOR

Anodischer Effekt der Ignee-Elektrolyse des Systems Kryolith-Aluminiumoxyd 553

P. POPOVICI JR., D. VAITEANU

Bewertung der Korrosionsfälle bei Chemieausrüstungen unter Belastung.... 561

ANALYTISCHE CHEMIE

G. STĂNESCU, A. SOARE, A. LUPU

Spektroskopische Untersuchung in Infrarot einiger Tenside auf Basis polyäthoxylierter Fettamine 569

GR. POPA, A. DĂNEŢ, I. BACIU

Spektrophotometrische Untersuchung der Reaktion des Palladiums mit Dibenz-p-Dioxyn-2-Aldoxym und Dibenz-p- Dioxyn-2-Azetyloxym durch Extraktion in Benzol 573

S. J. RAI, J. V. G. KRISHNAMURTHY, O. C. SAXENA

Titrimetrische Direktmikrobestimmung des Kadmiums. I. Mikrobestimmung des Kadmiums und des Bleis in Lösungen ohne Abtrennung 577

G. E. BAIULESCU, I. CRĂCIUN

Extraktionsuntersuchungen im System Au (III)-HCl-Buthylalkohole 578

C. MANOLIU, B. TOMI

Einige Aspekte des Verhaltens des Titans im Stickstoffprotoxyd-Azetylenflamme bei seiner Bestimmung durch atomare Absorbtions-Spektrophotometrie 582

A. BÂTCĂ, M. IONESCU

Gleichzeitiger Nachweis der Kationen der Schwermetalle in industriellen Abwässern 585

I. Lupşa: **Untersuchungen in bezug auf die Alkoholyse ungesättigter Oxazolone. I. Beta-Chloräthanolyse und Beta-Hydrooxyäthanolyse**

Es wurde eine Reihe von Untersuchungen vorgenommen, um die optimalen Alkoholysebedingungen ungesättigter Oxazolone unter der Einwirkung des Äthylenchlorhydrids und des Äthylenglykols festzulegen, da sich die im Falle von Me—OH und Et—OH angewandten Bedingungen als unzureichend erweisen haben. Aufgrund theoretischer Erwägungen in bezug auf den Transesterifikationsprozess, welcher der Alkoholyse der Oxazolone zugrunde liegt, wurde die nachträglich experimentell bestätigte Schlussfolgerung gezogen, dass im Falle des Äthylchlorhydrins höhere Konzentrationen als HO–vermiden werden sollen (am wirksamsten erwiesen sich 5% KOH), während bei Beta-Hydroxyäthanol die basische Katalyse durch eine entsprechende Temperaturerhöhung ersetzt werden kann.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 525
D.K. 547.787.66.092

I. Balasanian, I. Grigoriu, Alex. Szep: **Modellierung des Prozesses für die Gewinnung des Natriumthiosulphats aus Sulfit und Schwefel. II. Einfluss der Temperatur**

Zwecks Bestimmung der makrokinetischen und mathematischen Vorgänge bei der Gewinnung des Natriumthiosulphats aus Sulfit und Schwefel wurde eine Reihe von Forschungen durchgeführt. Die Versuche bezogen sich auf den Einfluss der Temperatur auf die globale Geschwindigkeit des Prozessablaufs. Als Modell diente ein Reaktor mit Rührwerk und zweiphasischer Reaktionsmasse. Die Festlegung der Gültigkeitsbedingungen der makrokinetischen Modelle erfolgt durch den Aufriss der, für die Differential- und Integralmodelle des Prozesses spezifischen Abhängigkeiten.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 533
D.K. 661.833.544

C. Dumitrescu, D. Ionescu: **Beiträge zur Untersuchung der durchbrochenen Schicht als ein besonderer Aspekt der Fluidisierung**

Die Arbeit umfasst die Versuchsergebnisse in bezug auf die hydrodynamischen Aspekte der durchbrochenen Wirbelschicht. Die Versuche wurden in Glaskolonnen von 150 und 235 mm Durchmesser durchgeführt, als Körnungsstoff wurde Wirbelschicht-Halbkoks, Aktivkohlenkörner und Nusschalenkohle verwendet. Die Ergebnisse der Eigenforschung in bezug auf Druckabfall in der Schicht, minimale Durchbruchgeschwindigkeit, maximale Schichthöhe und Durchmesser der Eintrittsöffnung (D/d) werden graphisch dargestellt und mit Hilfe der, in der Fachliteratur vorgeschlagenen Formeln korreliert, Fortfahrend werden die Ergebnisse dargelegt, die durch die Anwendung des Verfahrens der durchbrochenen Schicht bei der Herstellung der Aktivkohle erzielt wurden sowie die Extrapolationsbedingungen der Ergebnisse von Modellversuchen an der, in Rumänien gebauten Industrieanlage erörtert.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 538
D.K. 66.096.5

L. Fodor: **Reaktoren für die Ammoniaksynthese; Leistung, Tendenzen, Perspektiven**

Die Synthese des Ammoniaks in industriellem Masstab erfolgt in einer Vielfalt von Anlagen, die den jeweiligen Bedingungen angepasst werden. Die zu diesem Zweck eingesetzten Reaktoren unterscheiden sich in Bauweise, Umwandlungsleistung und Anwendungsbereich. Der Verfasser beschreibt die hauptsächlichen Synthesereaktoren und führt deren Einsatzbereich sowie die Vor- und Nachteile der betreffenden Anlage an.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 547
D.K. 661.53.023

St. Zuca, I. Galasiu, D. Găgescu, M. Onişor: **Anodischer Effekt der Ignee-Elektrolyse des Systems Kryolith-Aluminiumioxyd**

Es wurde die kritische Stromdichte für das Auftreten des anodischen Effekts in den Kryolith-Aluminium-Schmelzen, im Verhältnis der Aluminiumoxydkonzentration im Elektrolyt und dem kryolithischen Verhältnis bestimmt. Ferner wurde die Schwankung der kritischen Stromdichte für die Zusätze CaF_2 und LiF sowie für einige Verunreinigungen SiO_2 und Fe_2O_3 bestimmt, die in den Bottichen bei der industriellen Gewinnung des Aluminiumoxyds vorhanden sind.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 553
D.K. 669.713.7

G. Stănescu, A. Soare, A. Lupu: **Spektroskopische Untersuchung in Infrarot einiger Tenside auf Basis polyäthoxylierter Fettamine**

Die auf Basis polyäthoxylierter Amine hergestellten Tenside werden untersucht und der durchschnittliche Äthoxylierungsgrad dieser Verbindungen mit Hilfe der Infrarot-Absorbtionsspektren bestimmt. Die Absorbtionsspektren des polyäthoylierten Dodecylamins werden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht und die polyäthoxylierten naphtenischen Spuren mit unterschiedlichem Äthoxylierungsgrad analysiert.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 569
D.K. 543.422.4:661.185.2

Gr. Popa, A Dănet, I Baciu: **Spektrophotometrische Untersuchung der Reaktion des Palladiums mit Dibenz-p-Dioxyn-2-Aldoxym und Dibenz-p-Dioxyn-2-Azetyloxym durch Extraktion in Benzol**

Die Verfasser untersuchten die Reaktion des Palladiums mit Diebenz-p-Dioxyn-2-Aldoxym und Dibenz-p-Dioxyn-2-Azetyloxym. Dibenz-p-Dioxyn-2-Aldoxym gestattet den Nachweis des Palladiums im Grenzbereich 0,20—6 g Pd/ml mit einem Molkœfizient der Extraktion von 17.024. Dibenz-p-Dioxyn-2-Azetyloxym ist für den Bereich 1—10 g Pd/ml mit einem Molkoeffizient der Extraktion von 5107 gültig. Im Falle des Dibenz-p-Dioxyn-2-Aldoxym interferieren von den 32 Testionen nur Ru (III), Os (IV) und Schwefel. Bei einem Palladiumexzess im Reaktionsmedium fällt eine gelbe Verbdindung PdR_2Cl_2 an, die isoliert und analysiert wurde. Bei einem Reagenzienexzess im Reaktionsmedium wird eine Verbindung gefällt, mit einem Zusammensetzungsverhältnis Palladium/Reagens von 1/4 gefällt. Diese Verbidnung kann in organischen Lösungsmitteln extrahiert werden, deren Zusammensetzungsverhältnis durch die Job-Methode festgelegt wird.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 573
D.K. 543.42:546.98

S. J. Rai, J. V. G. Krishnamurthy, O. C. Saxena: **Direkte titrimetrische Mikrobestimmung des Kadmiums. I. Mikrobestimmung des Kadmiums und des Bleis in Lösungen ohne Abtrennung**

Das Kadmium wurde mengenmässig, durch direkte Titration mit Hippursäure bestimmt. Als Indikator wurde Kongorot verwendet. Bei einem pH-6,7 bildet Kadmium mit Hippursäure einem Komplex mit dem Verhältnis 1:2. Andererseits werden Kadmium und Blei in dieser Reihenfolge in Lösungen ohne Abtrennung titriert. Die maximale Fehlmessung bei der Bestimmung des Bleis und des Kadmiums beträgt 0,38% bzw. 0,35%.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 577
D.K. 543.24.063:546.48

SOMMAIRE

I. LUPŞA

Recherches sur l'alcoolyse des oxazolones non-saturés. (I). La béta-chloréthanolyse et la béta-hydroxyéthanolyse..... 525

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU, ALEX. SZEP

Modelage du processus d'obtention du thiosulfate de sodium à partir du sulfite et du soufre. II. L'influence de la température 533

C. DUMITRESCU, D. IONESCU

Contributions à l'étude de la couche percée comme un aspect particulier de la fluidisation 538

V. GH. VODĂ

Le carré gréco-lation: un méthode statistique pour la planification des experimen!s. Application en chimic 543

L. FODOR

Réacteurs pour la synthèse de l'ammoniac. Réalisations, tendances, perspectives 547

ST. ZUCA, I. GALASIU, D. GĂGESCU, M. ONIŞOR

L'effet anodique chez l'électrolyse ignée du système cryolithe alumine.... 553

P. POPOVICI-JR., D. VAITEANU

Appréciation des cas de corrosion sous charge de l'outillage chimique .. 561

CHIMIE ANALYTIQUE

G. STĂNESCU, A. SOARE, A. LUPU

Etude spectroscopique en infrarouge de certaines tensides à base d'amines grasses polyétoxylées 569

GR. POPA, A. DĂNEŢ, I. BACIU

Etude spectrophotométrique de la réaction du palladium avec le dibenz-p-dioxyne-2-aldoxme et le dibenz-p-dioxyne-2-acétyloxime par extraction en benzène 573

S. J. RAI, J. V. G. KRISHNAUMURTHY, O. C. SAXENA

La microdétermination titrimétrique directe du cadmium. I. La microdétermination du cadmium et du plomb en solution sans séparation 577

G. E. BAIULESCU, I. CRĂCIUN

Etudes d'extraction dans le système Au (III) – HCl-alcool butylique 578

C. MANOLIU, B. TOMI

Certains aspects du comportement du titane en flamme de protoxyde d'azote-acétylène, à sa détermination par spectrophotométrie d'absorption atomique 582

A. BÂTCĂ, M. IONESCU

La détermination simultanée des cations des métaux lourds dans les eaux résiduelles industrielles 585

L. Lupaşa **Recherches sur l'alcoolyse des oxazolones non-saturés. (I) La bétachloréthanolse et la béta-hydroxyéthanolyse**

On présente les résultats des recherches effectuées en vue de déterminer les conditions optimums d'alcoolyse de certaines oxazolones non-saturées sous l'action de l'éthylènechlorhydrine et de l'éthylèneglycol, car les conditions appliquées dans le cas du Me—OH et du Et—OH sont inefficaces.
A la lumière de quelques considérations théoriques sur le processus de transestérification, qui se trouve à la base de l'alcoolyse des oxazolones, exposées dans la partie introductive, on est parvenu à la conclusion, vérifiée ensuite par voie expérimentale, que les grandes concentrations de HO doivent être évitées (les plus efficaces étant de 5% KOH), alors que, dans le cas de la béta-hydroxyéthanolyse, la catalyse basique peut être remplacée par une augmentation adéquate de la température.
Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 525
C.D. 547.787:66.092

I. Balasanian, C. Calistru, I. Grigoriu, Alex. Szep: **Modelage du processus d'obtention du thiosulfate de sodium à partir du sulfite et du soufre. II. L'influence de la température**

L'article présente les recherches entreprises en vue d'établir les mécanismes macrocinétiques et mathématiques du processus d'obtention du thiosulfate de sodium à partir du sulfite et du soufre.
On a étudié par voie expérimentale l'influence de la température sur la vitesse globale du processus. en utilisant le modèle de contact réacteur avec agitation à masse de réaction biphasique.
L'établissement des conditions de valabilité des modèles macrocinétiques s'est effectué en traçant les dépendances spécifiques des modèles différentiels et intégraux du processus.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 553
C.D. 661.833.544

C. Dumitrescu, D. Ionescu: **Contributions à l'étude de la couche percée comme un aspect particulier de la fluidisation**

L'article présente les résultats des expériences concernant le aspects hydrodynamiques de la couche fluidisée percée, effectuées dans des colonnes en verre de 150 et 235 mm de diamètre, en utilisant comme matériaux granulaires du semi-coke de fluidisation, des granule de charbon actif et charbon d'écale de noix.
Les propres résultats expérimentaux concernant la perte de pression dans la couche, la vitesse minimum de percement, la hauteur maximum de la couche, l'angle du cône et le rapport entre le diamètre de l'appareil et le diamètre de l'orificé d'entrée (D/d) sont présentés sous forme de graphiques et corrélés à l'aide des formules proposées dans les données bibliographiques.
On présente ensuite les résultats concernant l'application de la technique de la couche percée à la fabrication des charbons actifs et les conditions d'extrapolation des résultats obtenus sur modèle dans l'installation industrielle réalisée en Roumanie.
Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 538
C.D. 66.096.5

L. Fodor: **Réacteurs pour la synthèse de l'ammoniac. Réalisations, tendances, perspectives**

La synthèse industrielle de l'ammoniac s'effectue dans des installations d'une grande diversité, chacune étant adaptée à certaines conditions caractéristiques.
Les réacteurs de synthèse utilisés dans ces technologies diffèrent entre eux du point de vue constructif, du point de vue des rendements de transformation et comme domaines d'utilisation.
L'article décrit les principaux types de réacteurs de synthèse, avec indication du domaine d'utilisation, des avantages et des désavantages.

Rev. Chim. **25**. nr. 7, 1974, p. 547

C.D. 661.53.023

St. Zuca, I. Galasiu, D. Găgescu, M. Onişor: **L'effet anodique chez l'électrolyse gnée du système cryolite-alumine.**

On a déterminé les densités critiques de courant pour l'apparition de l'effet anodique dans les coulées cryolithe-alumine, en fonction de la concentration d'alumine dans l'électrolythe et du rapport cryolithique. On a également déterminé la variation de la densité critique de courant pour les additifs CaF_2 et LiF, ainsi que pour certaines impuretés telles que le SiO_2 et le Fe_2O_3 qui existent dans les cuves industrielles pour la fabrication de l'aluminium.
Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 553
C.D. 669.713.7

G. Stănescu, A. Soare, A. Lupu: **Etude spectroscopique en infrarouge de certaines tenside à base d'amines grasses polyétoxylées**

L'article contient une étude des tensides à base d'amines polyétoxylées et des méthodes de détermination du degré moyen d'étoxylage de ces composés, sur la base des spectres d'absorption en I.R.
On a étudié les spectres d'absorption de la dodécilamine polyétoxylée dans différentes conditions de réaction, ainsi que des traces naphténiques polyétoxylées aux différents degrés d'étoxylage.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 569
C.D. 543.422.4:661.185.2

Gr. Popa, A. Dăneţ, I. Baciu: **Etude spectrophotométrique de la réaction du palladium avec le dibenz-p-dioxyne-2-aldoxime et le dibenz-p-dioxyne-2-scétyloxime par extraction en benzène**

L'article présente une étude de la réaction du palladium avec du dibenz-p-dioxyne-2-aldoxime et du dibenz-p-dioxime-acétyloxime. Le dibenz-p-dioxyne-2-aldoxime permet de déterminer le palladium dans les limites de 0,20—6 μ g Pd/ml avec un cœfficient molaire d'extinction de 17.024, et le dibenz-p-dioxyne-2-acétyloxime dans les limites de 1—10 μ g Pd/ml avec un cœfficient molaire d'extinction de 5107. Dans le cas du dibenz-p-dioxyne-2-aldoxime, seuls le Ru(III), le Os(IV) et le sulfate interfèrent parmi les 32 ions essayés. Les réactifs forment avec le palladium deux types de complexes. A un excès de palladium, un composé de couleur jaune, ayant la composition de PdR_2Cl_2, qui a été isolé et analysé précipite du milieu de réaction. A un excès de réactif du milieu de réaction il y a précipitation d'un composé au rapport de combinaison palladium/réactif de 1/4 extractible en solvants organiques dont le rapport de combinaison a été établi par la méthode de Job.

Rev. Chim. **25**, nr. 8, 1974, p. 573
C.D. 543.42:546.98

S. J. Rai, J. V. G. Krishnamurthy şi O. C. Saxena: **La microdétermination titrimétrique directe du cadmium. I. La microdétermination du cadmium et du plomb en solution sans séparation**

Le cadmium a été déterminé quantitativement par titrage direct à acide hipurique, en utilisant comme indicateur du rouge de Congo.
À un pH de 6,7, il forme avec l'acide hipurique un complexe dans le rapport 1:2.
D'autre part, le plomb et le cadmium sont titrés dans cet ordre en solution sans séparation.
L'erreur maximum pour la détermination du plomb et du cadmium est de 0,38 %, respectivement de 0,35%.

Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 577
C.D. 543.24.063:546.48

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

INTREPRINDEREA CHIMICĂ DUDEȘTI

Produce:

◇ Apă oxigenată 35% de înaltă puritate

◇ Peroxid de lamoil 98%

◇ Peroxid de nonanoil 75% în ulei alb

◇ Peroxid de benzoil 75% cu 25% apă

◇ Peroxid de ciclohexanonă 95%

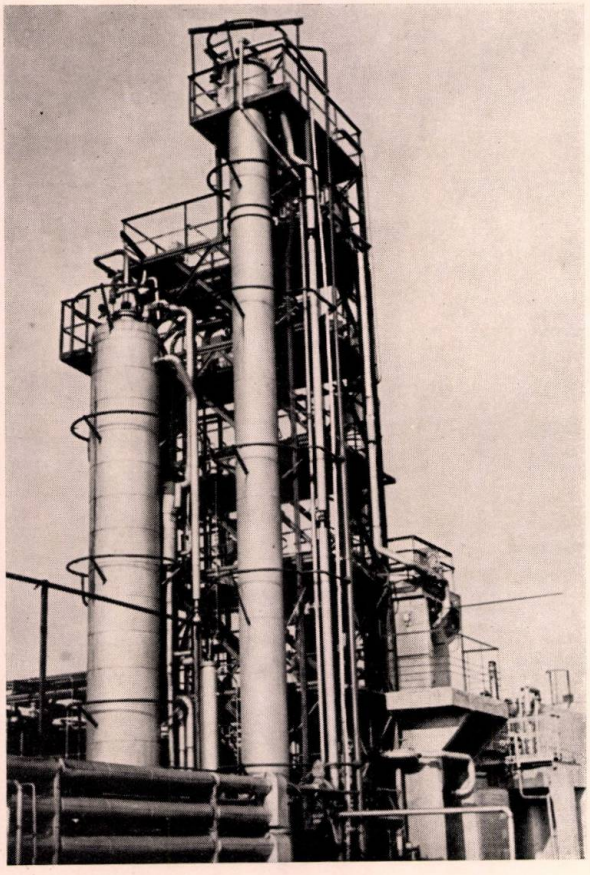
◇ Peroxid de ciclohexanonă (soluție în acetat de butil)

◇ Peroxid de ciclohexanonă (soluție în trietil fosfat)

◇ Peroxid de di-t-butil 97%

◇ Perbenzoat de t-butil 95%

◇ Peroxid de uree



Daction cs (cationit puternic acid)

Dactionat$_4$ (Anionit puternic bazic)

◇ Acid fluorhidric tehnic 38—40

◇ Acid fluorhidric p.a. 38—40%

◇ Acid fluorhidric pentru uz electronic (de înaltă puritate) 48—50%

◇ Lifrom super

◇ Antigel (lichid de răcire pentru autovehicule avînd punctul de congelare la —40 °C)

◇ Solvid (etil celosolv — solvent în industria lacurilor și vopselelor)

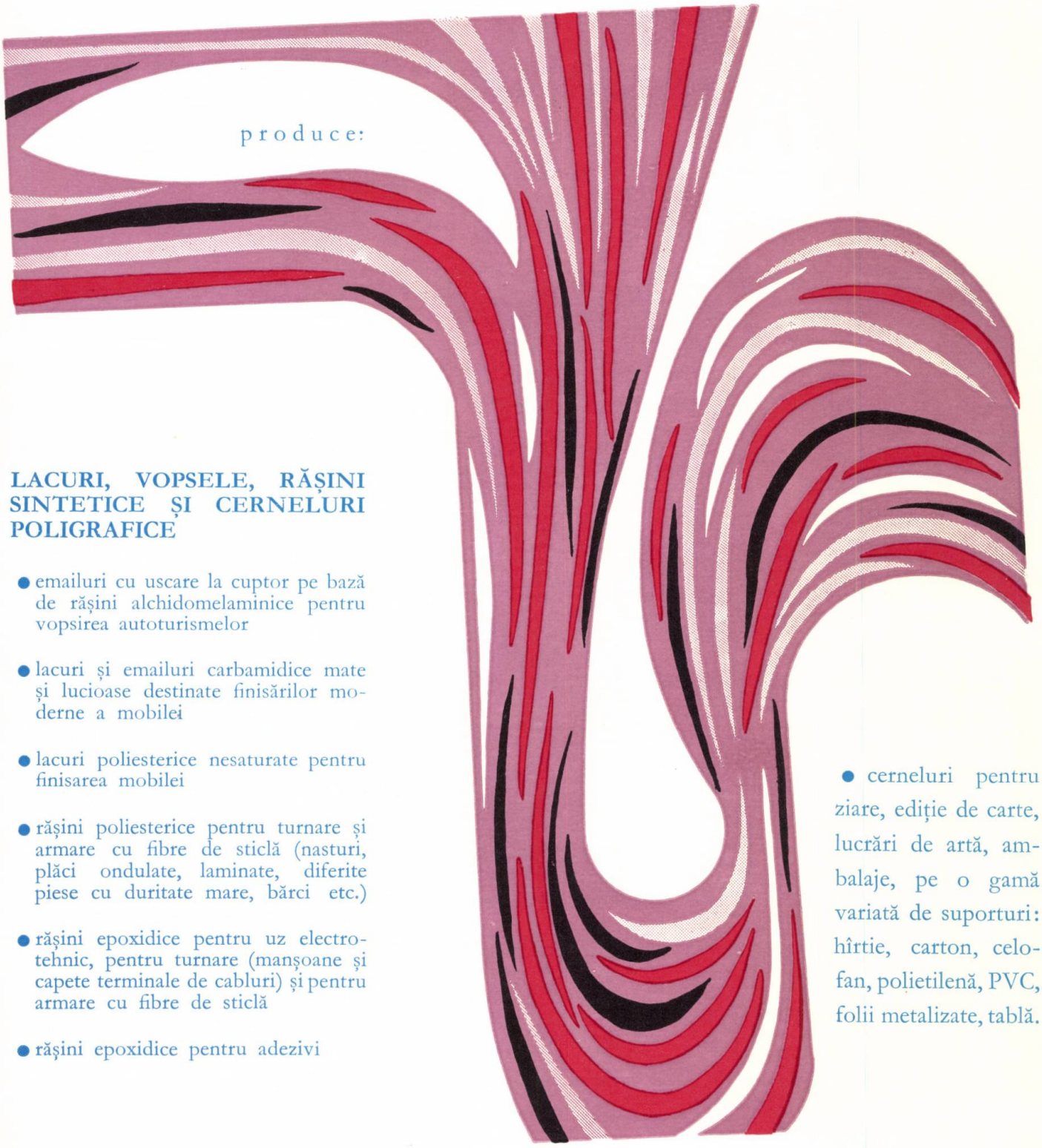
INTREPRINDEREA
CHIMICĂ
DUDEȘTI

Bd. Ion Șulea 246 — Sector IV
București

Telefon: 43.10.09 — Telex 011—448

POLICOLOR ✦ POLICOLOR ✦ POLICOLOR

produce:



LACURI, VOPSELE, RĂȘINI SINTETICE ȘI CERNELURI POLIGRAFICE

- emailuri cu uscare la cuptor pe bază de rășini alchidomelaminice pentru vopsirea autoturismelor
- lacuri și emailuri carbamidice mate și lucioase destinate finisărilor moderne a mobilei
- lacuri poliesterice nesaturate pentru finisarea mobilei
- rășini poliesterice pentru turnare și armare cu fibre de sticlă (nasturi, plăci ondulate, laminate, diferite piese cu duritate mare, bărci etc.)
- rășini epoxidice pentru uz electrotehnic, pentru turnare (manșoane și capete terminale de cabluri) și pentru armare cu fibre de sticlă
- rășini epoxidice pentru adezivi

- cerneluri pentru ziare, ediție de carte, lucrări de artă, ambalaje, pe o gamă variată de suporturi: hîrtie, carton, celofan, polietilenă, PVC, folii metalizate, tablă.

Intreprinderea Policolor

B-dul. Ion Șulea nr. 309 ◇ sector IV ◇ telefon: 43.34.75

I. Lupşa

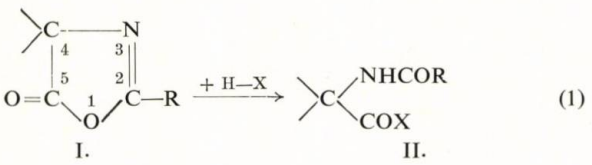
Cercetări privind alcooliza oxazolonelor nesaturate

I. Beta-cloretanoliza şi beta-hidroxietanoliza

1. Consideraţii teoretice

Clivajul alcoolitic al oxazolonelor a fost remarcat de însuşi Erlenmeyer jr. [1], cel care le-a preparat pentru prima dată.

Ca proces chimic, clivajul alcoolitic se încadrează în reacţiile de adiţie nucleofilă la cel mai activ dintre centrele de reacţie ale nucleului oxazolonic, reprezentat de carbonul din poziţia 5 (C_5). Reacţia se soldează cu deschiderea ciclului oxazolonic (I) şi, prin adiţia agentului nucleofil, duce la formarea derivatului funcţional respectiv (II), al alfa-acilaminoacidului corespunzător oxazolonei în cauză, conform ecuaţiei 1:



I. II. (1)

unde: X = $—NH_2$, —NHR, $—NR_2$, —OR, —OH etc.

Acestea sînt reacţii de: amono — sau aminoliză, alcooliză, hidroliză etc., a căror viteză depinde atît de nucleofilia agentului, cît şi de faptul că oxazolona e saturată sau nesaturată.

În literatură [2—6] se arată că, în timp ce oxazolonele saturate, fiind extrem de reactive, sînt capabile să reacţioneze direct cu alcoolii, reacţia decurgînd cu viteză mare şi fără catalizatori chiar la temperatura camerei, cele nesaturate reacţionează mult mai greu, necesitînd prezenţa unor catalizatori acizi [6, 7] sau bazici [3, 4, 7, 8, 9, 10].

Cataliza bazică se realizează fie cu hidroxid de sodiu [11] sau etoxid de sodiu [12, 13], la temperatura camerei, fie cu carbonat de sodiu [14, 15], cînd este necesară o refluxare.

Alcooliza bazic catalizată a oxazolonelor, fiind incomparabil mai eficace decît cea acidă, a fost folosită, în mod practic, la prepararea unor esteri ai alfa-acilaminoacizilor cu alcoolii monohidroxilici inferiori (Me—OH, Et—OH).

Condiţiile de reacţie, care duc la randamente bune [16] în cazul acestor esteri, impun, însă, folosirea unor concentraţii mari de hidroxid alcalin în alcoolul respectiv (NaOH 40%), urmată de scoaterea imediată din sistem, prin precipitarea cu apă şi filtrare a esterului format.

Cu scopul iniţial de a obţine produşi biologic activi, de tipul esterilor bazici [17], prin intermediul unor clor-etilesteri, s-a încercat prepararea produşilor intermediari prin deschiderea unor oxazolone nesaturate cu etilenclorhidrina, în condiţiile de reacţie ale Me—OH şi Et—OH, dar în locul beta-cloretil-esterilor scontaţi au rezultat cu totul alţi produşi.

Şi încercările de alcooliză, sub acţiunea cîtorva polialcooli (etilenglicol, 1,2- şi 1,3-propilenglicoli, şi glicerol), s-au soldat cu rezultate necorespunzătoare; în cazul etilenglicolului, randamentele erau mici (majoritatea sub 20%), iar în cazul celorlalţi polioli, esterii formaţi nu mai precipită prin adaos de apă.

Acest fapt a dus, în mod necesar, la căutarea unor condiţii de reacţie mai convenabile, sub raport preparativ, pentru fiecare caz în parte.

Găsite iniţial, mai mult întîmplător şi oarecum empiric, ele au impus o aprofundare a analizei teoretice generale a proceselor de alcooliză a oxazolonelor nesaturate, care a dus, în cele din urmă, la formarea unei imagini lămurite privind particularităţile de comportare ale diverşilor alcooli cercetaţi.

★

Clivajul alcoolitic al nucleului oxazolonic se înscrie, în mod evident, în categoria generală a transesterificărilor, fiind vorba, în acest caz, de transformarea unui ester ciclic (lactonă) într-altul aciclic (1).

Principial, se ştie, însă, că orice transesterificare este sensibilă la cataliza bazică:

$$R—COOAlc_1 + HOAlc_2 \overset{HO^-}{\rightleftharpoons} R—COO—Alc_2 + HOAlc_1$$

Realizarea unei concentraţii mari de HO^- accelerează stabilirea echilibrului, a cărui deplasare, practic totală, în favoarea formării noului ester R—$COOAlc_2$, este asigurată prin acţiunea de masă a alcoolului respectiv $HOAlc_2$, prezent în sistem nu doar ca partener de reacţie, ci totodată şi ca solvent, constituind, deci, mediul în care decurge procesul.

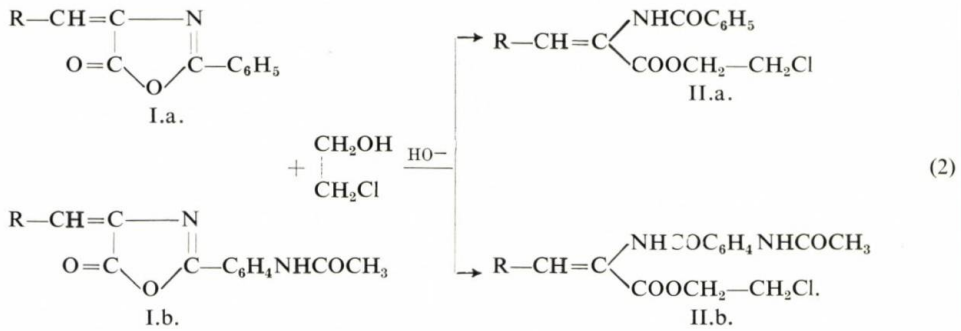
La paritatea celorlalte condiţii, viteza transesterificării depinde însă, firesc, şi de concentraţia esterului iniţial R—$COOAlc_1$, care poate fi condiţionată de solubilitatea sa în mediul de reacţie. Aceasta este tocmai cazul oxazolonelor nesaturate folosite, care sînt greu solubile în alcooli, la temperatura ordinară.

De aceea, autorii care au abordat această transformare [16] au fost determinaţi, în mod empiric, să pună în joc concentraţii mari de HO^-, care nu sînt principial necesare, prezentînd, totodată, gravul dezavantaj că accelerează foarte mult hidroliza succesivă a noului ester rezultat.

Dacă în unele cazuri (Me—OH, Et—OH) este posibilă limitarea acestui ultim dezavantaj, prin scoaterea imediată a produsului din mediul de reacție, precipitîndu-l cu apă, reiese clar că, în general, randamentul nu poate să nu fie afectat, în măsură mai mică sau mai mare, de acest moment.

Dovada o face faptul că, alături de esterul vizat, se obține întotdeauna, într-o proporție mai mult sau mai puțin însemnată, și acidul corespunzător, care trebuie separat de esterul său format în prima instanță.

Se vede deci, că solubilitatea mică a oxazolonelor în alcooli, la temperatura ordinară, impune, pentru alcooliza lor în cataliză bazică, condiții care comportă efecte contradictorii.



(2)

În afară de separarea imediată a produsului de reacție, cînd acest lucru este posibil, un prim remediu apt să atenueze acest inconvenient este de a reduce, pe cît posibil, concentrația de HO^-, lucrînd așadar în condiții „pur" catalitice, adică limitînd la maximum intrarea în joc a agentului catalitic ca partener de reacție (agent nucleofil) în stadiul succesiv formării produsului primar (esterul R—$COOAlc_2$).

Teoretic, apare însă pe deplin posibilă ocolirea acestei situații, evitînd cu totul cataliza, dar făcînd să intervină, în schimb, ca factor de mărire a vitezei procesului, o creștere adecvată a temperaturii de reacție, care prezintă, totodată, avantajul că mărește considerabil solubilitatea oxazolonei și, deci, concentrația sa inițială în sistem.

Pe baza considerațiilor teoretice prezentate, s-a abordat problema deschiderii a două tipuri de oxazolone nesaturate (I a și I b) sub acțiunea alcoolilor amintiți, reușindu-se a se determina, pînă în prezent, condițiile de reacție doar pentru etilenclorhidrină și etilenglicol.

2. Acțiunea etilenclorhidrinei; obținerea beta cloretilesterilor

Pentru determinarea condițiilor optime de reacție a etilenclorhidrinei cu cele două feluri de oxazolone (Ia și Ib) s-a lucrat atît în prezență, cît și în lipsă de catalizatori.

Rezultatele au arătat că:

— în prezența catalizatorilor acizi, ca și în lipsa acestora, la temperatura ordinară, cît și la refluxare îndelungată (48 de ore, în etape), etilenclorhidrina nu reușește să deschidă aceste oxazolone;

— în cataliză bazică, la concentrații mari de HO^- (NaOH 40%), eficace și necesare la alcooliza cu Me—OH sau Et—OH, are loc substituția clorului etilenclorhidrinei cu OH, care trece astfel în etilenglicol (și parțial chiar în etilenoxid);

— la concentrații mai mici de HO^- (KOH 5%), suficiente atît pentru a solubiliza oxazolona în etilenclorhidrină la temperatura ordinară, cît și pentru a exercita rolul catalitic, dar insuficiente pentru a mobiliza halogenul, clivajul alcoolitic, cu formare de beta-cloretilesteri, se produce repede și cantitativ.

Constatările menționate au permis alcătuirea unei tehnici de lucru proprii, redată în partea experimentală, cu ajutorul căreia, prin deschiderea oxazolonelor cu etilenclorhidrina, conform ecuației 2, s-au obținut beta-cloretilesterii IIa și IIb,

unde R = cei redați în tabelele 1 și 2.

În aceste condiții, dacă oxazolonele de plecare sînt pure, se obțin randamente aproape cantitative, iar produșii rezultați au o puritate analitică.

Esterii obținuți, însoțiți de datele lor analitice care le atestă compoziția, sînt prezentați în tabelele 1 și 2 (partea experimentală). Ei sînt substanțe solide cristalizate, incolore sau slab colorate în galben, insolubile în apă, puțin solubile în alcool, dar foarte solubile în cloroform, dioxan sau DMF.

Încercările de pînă acum, de a-i transforma în produși de tip esteri bazici, conform scopului inițial, nu au reușit. În schimb, sub formă de soluții, s-au dovedit a avea proprietăți de clarifianți ai preparatelor microscopice, iar cîțiva (IIa_2 IIa_4, IIa_7) prezintă o ușoară acțiune bacteriostatică *.

3. Acțiunea etilenglicolului; obținerea beta-hidroxietilesterilor

Pentru obținerea beta-hidroxietilesterilor, la început, s-a încercat a se aplica condițiile de reacție eficace atît în cazul Me—OH sau Et—OH, cît și în cel al etilenclorhidrinei, dar rezultatele au arătat că:

— folosind concentrații mari de HO^- la adaos de apă, esterul format nu mai precipită spre a putea fi separat, ci hidrolizează rapid, dovadă fiind faptul că la acidulare precipită alfa-acilaminoacidul corespunzător oxazolonei în cauză;

— concentrațiile mici de HO^-, aplicate la beta-cloretanoliză, devin ineficiente în cazul etilenglicolului, oxazolonele se dizolvă greu în etilenglicolul ușor alcalinizat, în schimb, esterii formați sînt mult

* Rezultate încă necomunicate.

Tabela 1

BETA-CLORETILESTERII CORESPUNZĂTORI STRUCTURII (IIa)

Simbol	R— (Formula moleculară)	Randament, %	P.t. °C	M		C%		H%		N%		Cl%	
				calc.	găsit.	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
IIa1	CH_3— ($C_{13}H_{14}O_3NCl$)	98	82—3	267,5	307	58,28	—	5,23	—	5,23	5,41	13,27	14,12
IIa2	C_6H_5— ($C_{18}H_{16}O_3NCl$)	99	147	329,5	380	65,42	65,21	4,85	5,03	4,25	3,90	10,77	11,06
IIa3	4—(CH_3—O—)C_6H_4— ($C_{19}H_{18}O_4NCl$)	98	142	359,5	392	63,44	63,15	5,00	5,18	3,92	4,08	9,88	9,90
IIa4	4-$(CH_3)_2N$—C_6H_4— ($C_{20}H_{21}O_3N_2Cl$)	95	146	372,5	347	64,69	—	5,63	—	7,51	7,42	9,52	10,14
IIa5	$CH_2:O_2:C_6H_4$— ($C_{19}H_{16}O_5NCl$)	80	163	373,5	385	61,04	—	4,28	—	3,74	4,02	9,50	8,15
IIa6	2-ClC_6H_4— ($C_{18}H_{15}O_3NCl_2$)	98	132	364	351	59,33	60,08	4,12	4,51	3,84	4,19	19,28	19,76
IIa7	3-ClC_6H_4— ($C_{18}H_{15}O_3NCl_2$)	97	123	364	378	59,33	—	4,12	—	3,84	4,12	19,28	17,15
IIa8	4-ClC_6H_4— ($C_{18}H_{15}O_3NCl_2$)	93	142	364	395	59,33	—	4,12	—	3,84	4,23	19,28	20,00
IIa9	C_4H_3O— ($C_{16}H_{14}O_4NCl$)	89	103	319	338	60,09	—	4,41	—	4,41	4,65	11,11	11,45
IIa10	* ($C_{17}H_{20}O_3NCl$)	99	157	321	298	63,45	—	6,22	—	4,35	4,75	11,04	10,18

* Esterul provine de la oxazolona corespunzătoare ciclohexanonei

Tabela 2

BETA-CLORETILESTERII DE TIPUL (IIb)

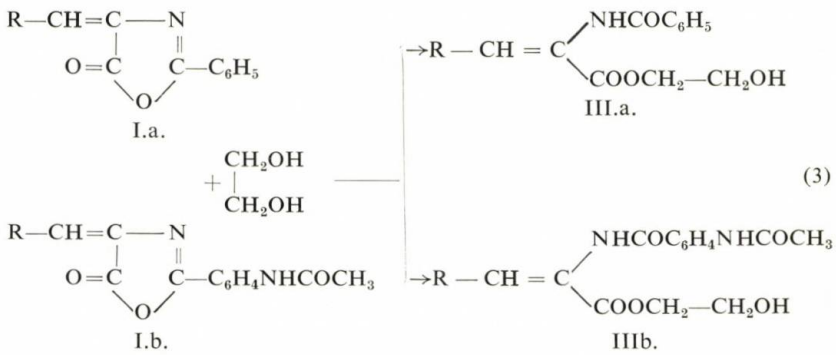
Simbol	R— (Formula moleculară)	M	Randament, %	P.t. °C	C%		H%		N%		Cl%	
					calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit
IIb1	C_6H_5— ($C_2OH_{19}O_4N_2Cl$)	386,5	93	255	62,09	62,38	4,85	5,17	7,24	7,15	8,54	8,17
IIb2	4-(CH_3O—)C_6H_4— ($C_{21}H_{21}O_5N_2Cl$)	416,5	97	225	60,50	60,83	5,04	5,86	6,72	6,84	8,52	9,00
IIb3	4-ClC_6H_4— ($C_{20}H_{18}O_4N_2Cl_2$)	421	96	257	57,00	57,30	4,27	4,03	6,65	6,48	16,86	16,40
IIb4	C_6H_5—CH=CH— ($C_{22}H_{21}O_4N_2Cl$)	410,5	90	235	63,87	63,50	5,11	4,92	6,82	6,73	8,40	9,00

mai solubili şi nu mai precipită la adaos de apă decît în proporţie redusă, afectînd substanţial randamentul.

Dată fiind ineficacitatea preparativă a catalizei bazice, în cazul beta-hidroxietilesterilor, s-a încercat folosirea celui de al doilea factor de mărire a vitezei de transesterificare, şi anume temperatura.

În etilenglicol, la fierbere (197°C), oxazolonele Ia şi Ib se dizolvă în proporţie de 5, respectiv 3 g/100

ml., iar dacă se menţin 30—45 min în apropierea acestei temperaturi, ele reacţionează aproape cantitativ cu etilenglicolul, formînd beta-hidroxietilesterii IIIa şi IIIb, conform ecuaţiei 3:



(3)

Esterii preparaţi, însoţiţi de randamentele cu care au fost obţinuţi, pe ambele căi, cît şi de datele analitice, sînt prezentaţi în tabela 3. Ei au caracteristici asemănătoare beta-cloretilesterilor.

Ţinînd seama de constatările făcute, s-au alcătuit două tehnici de obţinere a beta-hidroxietilesterilor IIIa şi IIIb redate în partea experimentală.

Folosind paralel cele două tehnici, s-au sintetizat 9 produşi noi, nedescrişi în literatură, randamentele fiind cuprinse între 5—20%, în primul caz, şi între 32—50%, în cel de al doilea.

4. Structura esterilor sintetizaţi

4.1. *Constituţia*

Pentru confirmarea structurii produşilor sintetizaţi, s-au înregistrat spectrele în IR ale esterilor IIa_2 (fig. 1) şi $IIIa_1$ (fig. 2), ale căror benzi caracteristice sînt redate în tabela 4.

Tabela 3

BETA-HIDROXIETILESTERII DE TIPURILE (IIIa) ŞI (IIIb)

Simbol	R— Formula moleculară	Randament, % „a"	Randament, % „b"	P.t. °C	M. calc.	M. găsit	C% calc.	C% găsit	H% calc.	H% găsit	N% calc.	N% găsit	Cl% calc.	Cl% găsit
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
IIIa1	C_6H_5— ($C_{18}H_{17}O_4N$)—	10	48	148	311	340	69,55	69,18	5,46	5,83	4,50	4,72	—	—
IIIa2	4-CH_3—O—C_6H_4— ($C_{19}H_{19}O_5N$)	7	32	132	341	316	66,86	66,12	5,75	5,93	4,08	4,17	—	—
IIIa3	4-$(CH_3)_2N$—C_6H_4— ($C_{20}H_{22}O_4N_2$)	9	34	160	354	397	67,79	—	6,21	—	7,91	7,58	—	—
IIIa4	2-ClC_6H_4— ($C_{18}H_{16}O_4NCl$)	9	46	145	345,5	403	62,52	—	4,63	—	4,05	3,86	10,27	9,80
IIIa5	— ($C_{17}H_{21}O_4N$)	5	42	132	303	—	67,32	—	6,93	—	4,62	4,75	—	—
IIIb1	C_6H_5— ($C_{20}H_{20}O_5N_2$)	20	50	202	368	—	65,21	65,18	5,45	5,12	7,61	7,14	—	—
IIIb2	4-CH_3—O—C_6H_4— ($C_{21}H_{22}O_6N_2$)	15	36	205	398	—	63,01	—	5,50	—	7,03	7,28	—	—
IIIb3	2-ClC_6H_4— ($C_{20}H_{19}O_5N_2Cl$)	19	48	208	402,5	—	59,6	60,53	4,72	5,25	6,95	7,18	8,57	9,15
IIIb4	3-ClC_6H_4— ($C_{20}H_{19}O_5N_2Cl$)	16	41	225	402,5	—	59,6	60,20	4,72	5,46	6,95	6,84	8,57	9,08

„a" în cataliză bazică
„b" prin încălzire

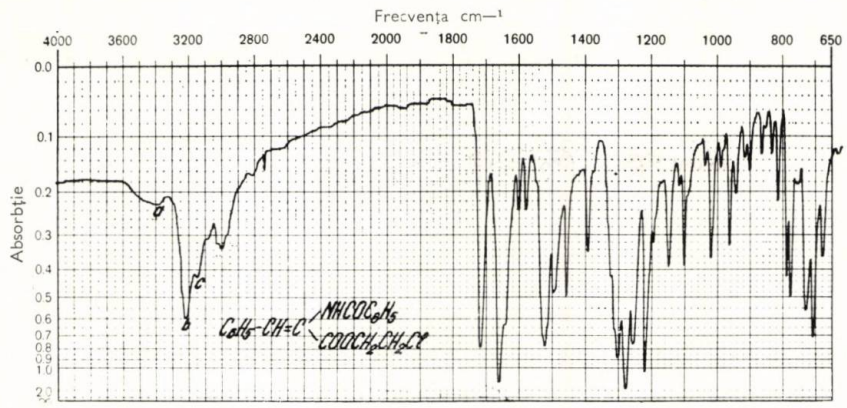


Fig. 1.

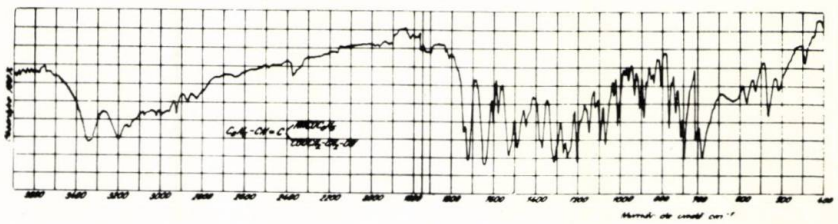


Fig. 2.

Tabela 4

BENZI IR (cm^{-1}) CARACTERISTICE PENTRU ESTERII II ŞI III

Esterul	C_6H_5CONH-			$-COOR$		$\nu C=C$	ν OH
	I $\nu C=O$	II νCN δNH	νNH	$\nu C=O$	$\nu C-O-$		
IIa_2	1 630	1 520	3 120 3 220	1 710	1 210	1 580	—
$IIIa_1$	1 640	1 540	3 200	1 720	1 250	1 580	3 350

În cele două spectre, apar benzile caracteristice atît pentru sistemul benzoilamidic (C_6H_5CONH-), cît şi pentru cel esteric (—COOR), dintre care se vor evidenţia doar cele două perechi de benzi intense de la 1 710 cm^{-1}, respectiv 1 720 cm^{-1} şi de la 1 210 cm^{-1}, respectiv 1 250 cm^{-1}; prima caracteristică a vibraţiilor carbonililor ($\nu C=O$) din esterii alifatici (în literatură [18] la 1 715—1 740 cm^{-1}, pentru carbonilul conjugat cu dublele legături olefinice), iar cea de a doua, corespunzătoare legăturii C—O—, din aceleaşi tipuri de esteri.

Ele dovedesc, în mod evident, că atacul nucleofil a fost exercitat de anionul alcoxidic, produsul de reacţie fiind un ester alfa-beta-nesaturat.

4.2. *Configuraţia şi conformaţia*

Esterii II şi III, fiind derivaţi funcţionali ai aceloraşi alfa-acilaminoacizi ca şi amidele prezentate într-o lucrare anterioară [19] vor avea structuri analoage, părţile comune ale moleculelor avînd, bineînţeles, configuraţii identice.

O incertitudine apare, însă, în privinţa determinării conformaţiei absolute (sinclinală (sc.) sau antiperiplanară (ap.)) a resturilor beta-hidroxietil respectiv beta-cloretil din moleculă, unde tendinţa spre chelatizare a esterilor III ar pleda pentru existenţa cu precădere a conformaţiei sc ($\pm 60°$), redată prin proiecţiile Newman (fig. 3), iar lipsa acestei tendinţe la esterii II, pentru predominenţa conformaţiei ap.

Literatura [20, 21] arată că vibraţiile de întindere ale legăturii C—C, pentru conformaţia ap., sînt cuprinse între 935—990 cm^{-1}, iar pentru sc, între 850—880 cm^{-1}.

Cu toate că spectrele I.R. ale celor doi produşi (fig. 1 şi 2) evidenţiază existenţa unei întregi serii de benzi, ce ar putea corespunde atît dedublării benzilor de valenţă ale legăturilor C—C din regiunea 800—1200 cm^{-1}, cît şi a celor corespunzătoare legăturilor de valenţă C—Cl, atribuirea uneia sau alteia din cele două conformaţii devine îndoielnică, datorită posibilităţii suprapunerilor cu alte legături C—C, care absorb în aceleaşi domenii.

5. Partea experimentală

5.1 *Sinteza beta-cloretilesterilor IIa şi IIb*

În 10 ml de etilenclorhidrină se dizolvă 0,5 g KOH, la care se adaugă 1—1,5 g oxazolonă şi se agită pînă la completa dizolvare. Se lasă să stea la temperatura camerei 10—15 min, timp în care produsul de reacţie cristalizează în masă. Se adaugă apoi 5—10 ml metanol sau etanol, apoi se filtrează la vid şi se spală cu multă apă, pentru a îndepărta KOH şi etilenclorhidrina nereacţionată, iar, la nevoie, se recristalizează din metanol sau etanol.

5.2. *Sinteza beta-hidroxietilesterilor IIIa şi IIIb*

a) în cataliză bazică

În 10 ml etilenglicol se dizolvă 0,5 g NaOH fin pulverizat, la care se adaugă 1 g oxazolonă şi se agită bine, cu o baghetă, pînă la completa dizolvare a oxazolonei. Produsul de reacţie se toarnă în 10—15 ml de apă, iar precipitatul format se filtrează imediat

la vid, se spală la început cu 10—20 ml de apă, apoi cu alți 10—15 ml HCl sau H_2SO_4 diluat.

b) prin încălzire, fără catalizator

La 10 ml etilenglicol se adaugă 0,3—0,5 g oxazolonă, se omogenizează bine cu o baghetă, după care se încălzește totul pînă aproape de fierbere, cînd toată oxazolona se dizolvă. Produsul de reacție se menține încă 30—40 de minute la aproximativ 150°C, se lasă să se răcească, după care se adaugă 20—25 ml apă, cînd esterul format precipită. Produsul brut se izolează și se purifică după cum s-a arătat.

Masa moleculară a fost determinată prin metoda Rast, iar spectrele de I.R. au fost înregistrate în pastila de KBr, cu un spectrograf Carl Zeiss Jena Model 4 R 10, pentru produsul $IIIa_1$ și cu un spectrograf Perkin Elmer Model 700 pentru produsul IIa_2.

6. Concluzii

1. Beta-cloretanoliza oxazolonelor nesaturate nu poate fi efectuată în condițiile aplicate în cazul alcoolilor simpli monovalenți (MeOH, EtOH etc.), dar reușește perfect, dacă se folosește o soluție de etilenclorhidrină, ușor alcalină (KOH 5%), și se lucrează la temperatura camerei.

2. Beta-hidroxietanoliza oxazolonelor nesaturate poate fi realizată, în condițiile beta-cloretanolizei, dar cu randamente reduse (sub 20%).

3. Spre deosebire de alcoolii monovalenți și de etilenclorhidrină, etilenglicolul reușește, însă, să deschidă aceste oxazolone chiar și în lipsă de catalizator, numai prin simpla încălzire a reactanților, la o temperatură ridicată (150—180°C), cînd randamentul de obținere al esterilor atinge 50%.

4. Au fost alcătuite tehnici proprii de lucru prin aplicarea cărora s-au obținut 14 beta-cloretilesteri și 9 beta-hidroxietilesteri ai acidului alfa-benzoil-amino-acrilic beta substituit, care au fost caracterizați analitic și spectral. Produșii sintetizați, sub formă de soluții, au proprietăți de clarifianți ai preparatelor microscopice biologice, iar cîțiva dintre beta-cloretilesteri au prezentat și o ușoară acțiune bacteriostatică.

Bibliografie

1. Erlenmeyer, Liebigs Ann. chem. **275**, 1893, p. 1.
2. Carter, H. E., „Organic Reactions" **3**, 1946, p. 199.
3. Cornforth, J. W., „The chemistry of Penicillin" Princeton University Press, 1949, p. 730.
4. Baltazzi, E., „Quart. Rvs. Chem. Soc. **9**, 1955, p. 150.
5. Cornforth, J. W., „Heterocyclic compounds" R. C. Elderfield New York, 1957, p. 298.
6. Filler, R. Advances in heterocyclic chemistry, p. 75. Edit. A.R. Katritzky **IV**, Acad. Press., New York, 1965.
7. Harington-Barger, Biochem. J. **21**, 1927, p. 169.
8. Erlenmeyer, Liebigs Ann. chem. **275**, 1893, p. 1.
9. Wilson, L., Coll. Czech. chem. com. **5**, 1962, p. 735.
10. Nalepa, K., Monatsh. **98**, 1967, p. 412.
11. Copp, C. F., Wilkinson, S., Britt. Patent. 587—735, 1947.
12. Posner, Sichert, Chem. Ber. **63**, 1930, p. 3 078.
13. Crowe, B. F., Nord, F. F. J. Org. chem. 1950, p. 1 177.
14. Kropp, Decker, Chem. Ber. **42**, 1900, p. 1 184.
15. King, Stiller, J. Chem. Soc. 1927, p. 466.
16. Vanghelovici, M., Popescu-Ștefanescu, A., „Studii în domeniul oxazolonelor" București, 1946, p. 61.
17. Cioranescu, E., „Medicamente de sinteză" Ediția II, 135, Ed. Med., București, 1966.
18. Colthup, B. N., Daly, H. L., Wiberley, E. S., „Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy" Academic Press, New York, 1964.
19. Lupsa, I., Bilegan, C., Revista de Chimie **25** (nr. 2), 1974.
20. Cheng, H., Lecomte, J., J. Phys. **6**, 1955, p. 477.
21. Tshamber, H., J. Chem. Phys. **22**, 1954, p. 1 845.

RECENZIE

Acad. dr. ing. Elena Ceaușescu: „Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari"

București, 1974, 356 pag.

Lucrarea „*Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari*" elaborată de tov. acad. dr. ing. Elena Ceaușescu, editată de Academia Republicii Socialiste România și Institutul Central de Cercetări Chimice din Republica Socialistă România, cuprinde cercetări, fundamentale și aplicative, referitoare la: purificarea intensivă a monomerilor; studiul sistemelor catalitice specifice proceselor de polimerizare stereospecifică; structura și proprietățile fizico-mecanice ale polimerilor, în raport cu condițiile lor de utilizare; sinteze de polimeri în emulsie și prin policondensare.

Fiecare capitol din lucrare aduce un aport substanțial la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice și a tehnologiilor respective.

În primul capitol, se prezintă un procedeu original de purificare a izoprenului cu ajutorul sitelor moleculare de tip 5 Å, care asigură îndepărtarea, practic totală a umidității, a compușilor carbonilici, a piperilenei și a hidrocarburilor acetilenice. Cu ocazia acestor cercetări se arată, pentru prima dată, particularitatea structurală care diferențiază adsorbția izomerilor trans de *cis*-piperilenă.

În același capitol se discută și procedeul de purificare intensivă a butadienei, monomer utilizat la fabricarea cauciucurilor sintetice, de compuși acetilenici. Se elaborează, în primul rînd, aspectul teoretic al adsorbției dinamice a hidrocarburilor acetilenice, pe un catalizator pe bază de cupru dispersat pe suport acid, cu porozitate dezvoltată, silicat de magneziu, și apoi se precizează parametrii procesului tehnologic.

„Capitolul „*procedee pentru obținerea polimerilor*" cuprinde cercetări referitoare la procesele de: polimerizare stereospecifică, polimerizare în emulsie și policondensare.

Cercetările referitoare la cauciucul poliizoprenic 1,4-*cis*, în prezența complexului catalitic, trietilaluminiu — tetraclorură de titan, urmăresc elucidarea mecanismului de reacție; formarea gelului de polimer; influența raportului Al/Ti, a concentrației de catalizator, a timpului și a temperaturii de reacție.

Paralel, s-a studiat influența impurităților din monomer și durata de activitate a complexului catalitic. Interpretările teoretice asupra cineticii procesului, cît și rezultatele experimentale obținute aduc o importantă contribuție la precizarea fenomenelor fundamentale, care însoțesc procesul de polimerizare, în condițiile catalizei stereospecifice, și anume: masa moleculară scade în mod antibat cu creșterea concentrației de catalizator; reacția de formare a gelului de polimer, respectiv reacția de reticulare, este influențată de factorul timp și are loc după mecanismul interacțiunii catenelor de „polimeri vii" cu excesul de complex catalitic aflat în mediul de reacție, complex catalitic care în timp își modifică, probabil, compoziția, în sensul creșterii concentrației de cationi acceptori de electroni (în sensul acidității Lewis); se semnalează acțiunea inhibitoare a dienelor cu duble legături cumulate chiar în concentrații sub 0,5%.

De un interes deosebit pentru tehnologia fabricării elastomerilor, prin cataliza stereospecifică, sînt și cercetările referitoare la: polimerizarea și copolimerizarea dienelor conjugate; microstructura polimerilor cu configurație 1,4-*cis* și, mai ales, cele referitoare la reproductibilitatea configurației structurale a polimerului; stabilizarea elastomerilor cu ajutorul substanțelor din clasa aminelor substituite și a alchilfenolilor.

Aceste grupe de cercetări se încheie cu un studiu amplu asupra relațiilor de interdependență dintre structura, proprietățile fizico-mecanice și utilizările cauciucului poliizoprenic 1,4-*cis* sintetic și natural.

Importanța aplicării catalizei stereospecifice în tehnologia modernă de sinteză a elastomerilor rezultă și din studiul copolmerizării olefinelor, etilenă-propilenă, în prezența sistemului catalitic solubil în solvent de tipul triizobutilaluminiu — oxiclorură de vanadiu.

În acest studiu se consideră reactivitatea diferită a celor două olefine din sistem și se arată condițiile de obținere a unor polimeri cu o compoziție și masă moleculară determinate.

În capitolele următoare se prezintă rezultatele cercetărilor asupra copolimerizării în emulsie a butadienei și α-metilstirenului, cît și procedee de obținere a policondensatelor, îndeosebi a poliesterilor plastifiați.

Semnalăm în mod deosebit aparatura dilatometrică pentru studiul cineticii procesului de polimerizare, cît și procedeul incremental pentru reglarea greutății moleculare a elastomerilor butadienstirenici.

Aceste lucrări oferă soluții științifice pentru optimizarea procesului industrial de fabricare a cauciucului sintetic.

Studiul reacției de policondensare a acidului adipic cu 1,2-propilenglicol, din punctul de vedere al influenței raportului molar dintre componente, al concentrației de catalizator, al viscozității dinamice, stabilește condițiile de proces și de calitate a poliesterilor cu greutăți moleculare impuse. Și în elaborarea acestor cercetări se remarcă, ca o caracteristică generală a complexului de cercetări asupra sintezei polimerilor, prezentate în lucrare, stilul și concepția științifică de determinare a paramentrilor tehnologici pe baza analizei teoretice a proceselor fundamentale și a proprietăților fizico-structurale ale produselor.

Această concepție este bine evidențiată și în ultimul capitol al lucrării, care se referă la „*proprietățile esențiale ale polimerilor, cît și la metodele de caracterizare*", dintre care menționăm:

— distribuția greutății moleculare și a ramificării, în copolimerul butadienstirenic și în polimerul *cis*-1,4-poliizoprenic;

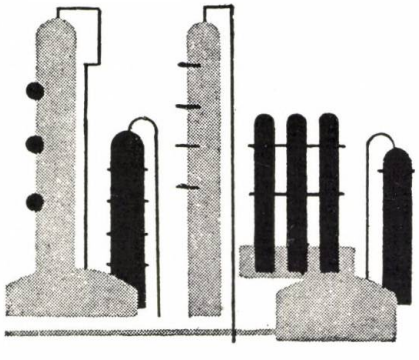
— cristalinitatea polimerilor și a copolimerilor etilenă-propilenă;

— solubilitatea și fracționarea cu ajutorul solvenților selectivi a co- și terpolimerilor etilenă-propilenă.

Utilizînd metode moderne și precise de investigație, se stabilesc criterii pentru conducerea procesului de sinteză, în condițiile formării polimerilor de calitate superioară, în raport cu parametrii tehnologici și cu compoziția structurală.

Lucrarea **„Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari".** rezultat al unor cercetări elaborate în perioada 1961—1972, este deosebit de utilă și o recomandăm, spre consultare, chimiștilor și inginerilor chimiști care lucrează în domeniul compușilor macromoleculari, polimeri, materiale plastice, elastomeri, ca un îndreptar și model în activitatea lor de cercetare și producție.

Prof. dr. docent I. V. NICOLESCU



I. Balasanian, I. Grigoriu, Alex. Szep

Modelarea procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf.

II. INFLUENȚA TEMPERATURII

Literatura consacrată obținerii tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf cuprinde puține date referitoare la modelarea și optimizarea procesului [1—5]. Majoritatea publicațiilor conțin descrieri de scheme tehnologice și brevete de utilaje.

În lucrările de specialitate [6, 7], s-a cercetat influența parametrilor asupra vitezei globale a procesului și s-a efectuat modelarea macrocinetică și matematică a procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf.

Cercetarea influenței parametrilor asupra vitezei globale a procesului a scos în evidență faptul că temperatura și excesul de sulf au un efect semnificativ asupra gradului de transformare, în timp ce variația gradului de transformare în urma schimbării concentrației inițiale în sulfit de sodiu și turației agitatorului se încadrează în limita erorilor experimentale [6].

Modelarea macrocinetică și matematică a procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf s-a făcut folosind modelul eterogen al granulei fără formare de crustă [7].

În prezenta lucrare se propune studiul influenței temperaturii asupra macrocineticii procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf, în scopul stabilirii modelelor macrocinetice posibile la diverse temperaturi.

Metodica cercetării experimentale

Determinările experimentale referitoare la studiul influenței temperaturii asupra vitezei procesului s-au făcut într-un reactor experimental cu agitare cu masă de reacție bifazică [6]. În condițiile reactorului experimental ales, descrierea matematică a procesului se poate face folosind modelul eterogen al granulei [7]. Instalația experimentală și metodice cercetării folosite sînt prezentate în literatura de specialitate [6]. Determinările experimentale s-au făcut folosind sulf de spectru granulometric constant, $10^{-2}\mu \leqslant \varnothing \leqslant 1\ \mu$, și un conținut de 99% S, la temperaturile de 70, 80, 90 și 100°C. Celelalte condiții experimentale au fost: turația agitatorului $n = 550$ rot./min; concentrația soluției inițiale de sulfit $\bar{x}^0_{Na_2SO_3} = 0{,}14$ și 0,18, iar excesul de sulf $N_s = 0$ și 30%.

Curbele cinetice experimentale care redau influența temperaturii asupra vitezei globale a procesului sînt prezentate în figurile 1 și 2.

Interpretarea rezultatelor experimentale

Analiza curbelor cinetice din figurile 1 și 2 arată o influență sensibilă a temperaturii.

Pentru stabilirea influenței specifice a temperaturii asupra vitezei procesului s-au trasat diagramele $\lg 1/\tau — 1/T$, prezentate în figurile 3 și 4, iar valorile energiei de activare calculate din aceste diagrame sînt date în tabela 1.

Tabela 1

VALORILE ENERGIEI DE ACTIVARE

Condiții experimentale	η	t (°C)	Ea (cal/mol)
1. $\bar{x}^0_{N_2SO_3} = 0{,}14$ $N_S = 30\%$ $n = 550$ rot./min	0,60	$t \geqslant 80$	9 650
		$t \leqslant 80$	27 750
	0,70	$t \geqslant 80$	11 830
		$t \leqslant 80$	25 500
	0,80	$t \geqslant 80$	12 750
		$t \leqslant 80$	23 900
	0,90	$70 \leqslant t \leqslant 100$	14 450
	0,95	$70 \leqslant t \leqslant 100$	15 170
2. $\bar{x}^0_{N_2S_2O} = 0{,}18$ $N_S = 0$ $n = 550$ rot./min	0,60	$t \geqslant 90$	1 703
		$t \leqslant 90$	19 400
	0,70	$t \geqslant 90$	2 250
		$t \leqslant 90$	18 530
	0,80	$t \geqslant 90$	1 462
		$t \leqslant 90$	15 100
	0,85	$t \geqslant 90$	5 170
		$t \leqslant 90$	11 870
	0,90	$70 \leqslant t \leqslant 100$	7 450

Analiza diagramelor din figurile 3 și 4 și a datelor din tabela 1 arată că la temperaturi mai mici de 80°C, indiferent de excesul de sulf (N_s) și de concentrația inițială a soluției, procesul se desfășoară după modelul macrocinetic de transformare. Cu creșterea excesului de sulf, temperatura la care este încă limitativ modelul macrocinetic de transformare scade.

La temperaturi mai mari de 80—90°C, procesul se desfășoară după modelul macrocinetic combinat

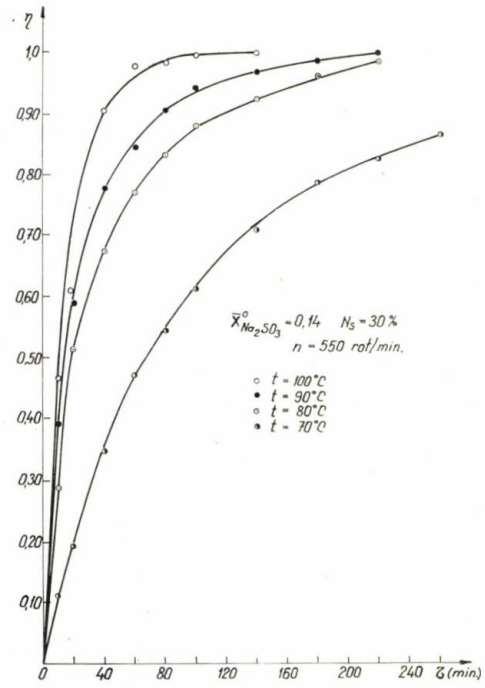


Fig. 1. Variaţia gradului de transformare a sulfitului de sodiu funcţie de timp şi temperatură pentru: $\bar{x}^0_{Na_2SO_3} = 0{,}14$, $N_S = 30\%$ şi $n = 550$ rot./min.

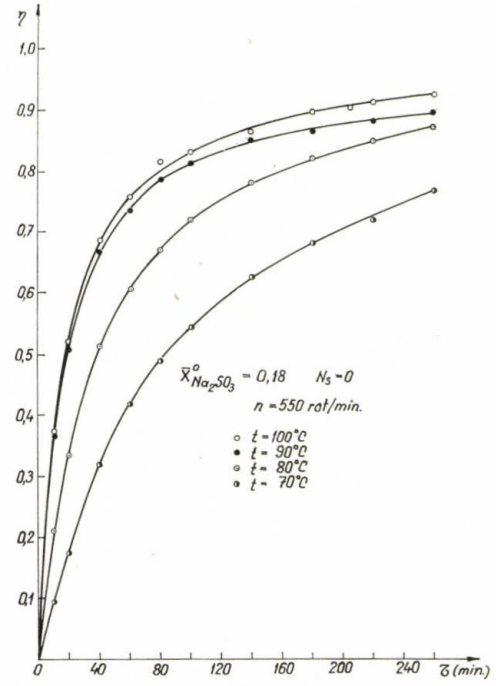


Fig. 2. Variaţia gradului de transformare a sulfitului de sodiu funcţie de timp şi temperatură pentru: $\bar{x}^0_{Na_2SO_3} = 0{,}18$, $N_S = 0$ şi $n = 550$ rot./min.

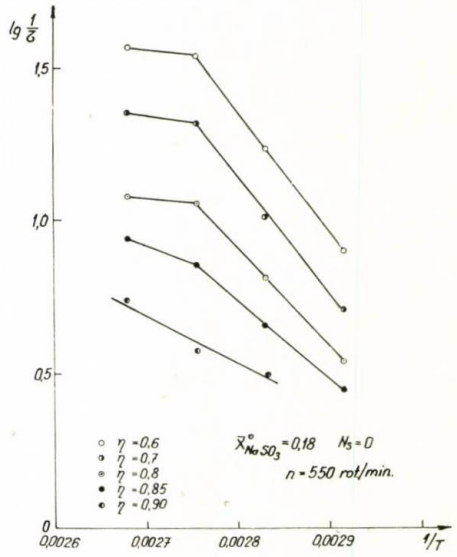


Fig. 3. Diagrama lg $1/\tau - 1/T$, pentru: $\bar{x}^0_{Na_2SO_3} = 0{,}18$, $N_S = 0$ şi $n = 550$ rot./min.

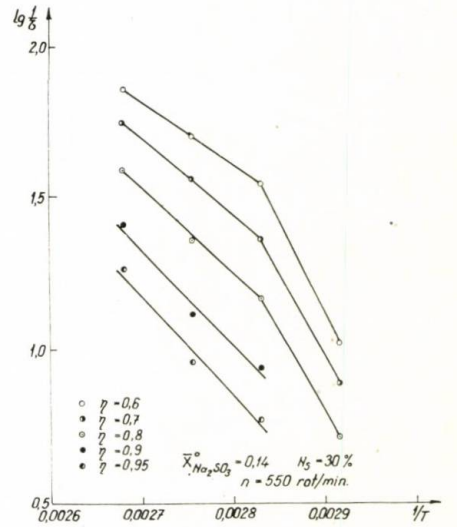


Fig. 4. Dependenţa lg $1/\tau - 1/T$, pentru: $\bar{x}^0_{Na_2SO_3} = 0{,}14$, $N_S = 30\%$ şi $n = 550$ rot./min.

în cazul folosirii unui exces de sulf şi după modelul macrocinetic de transfer, în cazul cînd se lucrează fără exces de sulf.

Interpretarea rezultatelor experimentale s-a făcut şi prin folosirea metodelor diferenţială şi integrală. În acest scop, s-a făcut descrierea matematică a procesului folosind modelul granulei cu rază variabilă, fără formare de crustă şi bilanţul sulfului [7—10].

Verificarea valabilităţii modelelor macrocinetice şi matematice s-a făcut prin trasarea ecuaţiilor diferenţiale şi integrate ale modelelor matematice prezentate într-o lucrare anterioară [7]. În figurile 5 şi 6 sînt trasate diagramele corespunzătoare dependenţei specifice metodei diferenţiale, iar în figurile 7 şi 8, dependenţa specifică metodei integrale.

Analiza dependenţelor din figurile 5, 6, 7 şi 8 indică o bună verificare a modelelor macrocinetice şi matematice propuse [7]. De asemenea, se confirmă concluziile obţinute pe baza valorilor energiei aparente de activare; la temperaturi mai mari de 80°C, cînd se lucrează cu exces de sulf, indiferent de concentraţia iniţială a soluţiei, procesul se desfăşoară

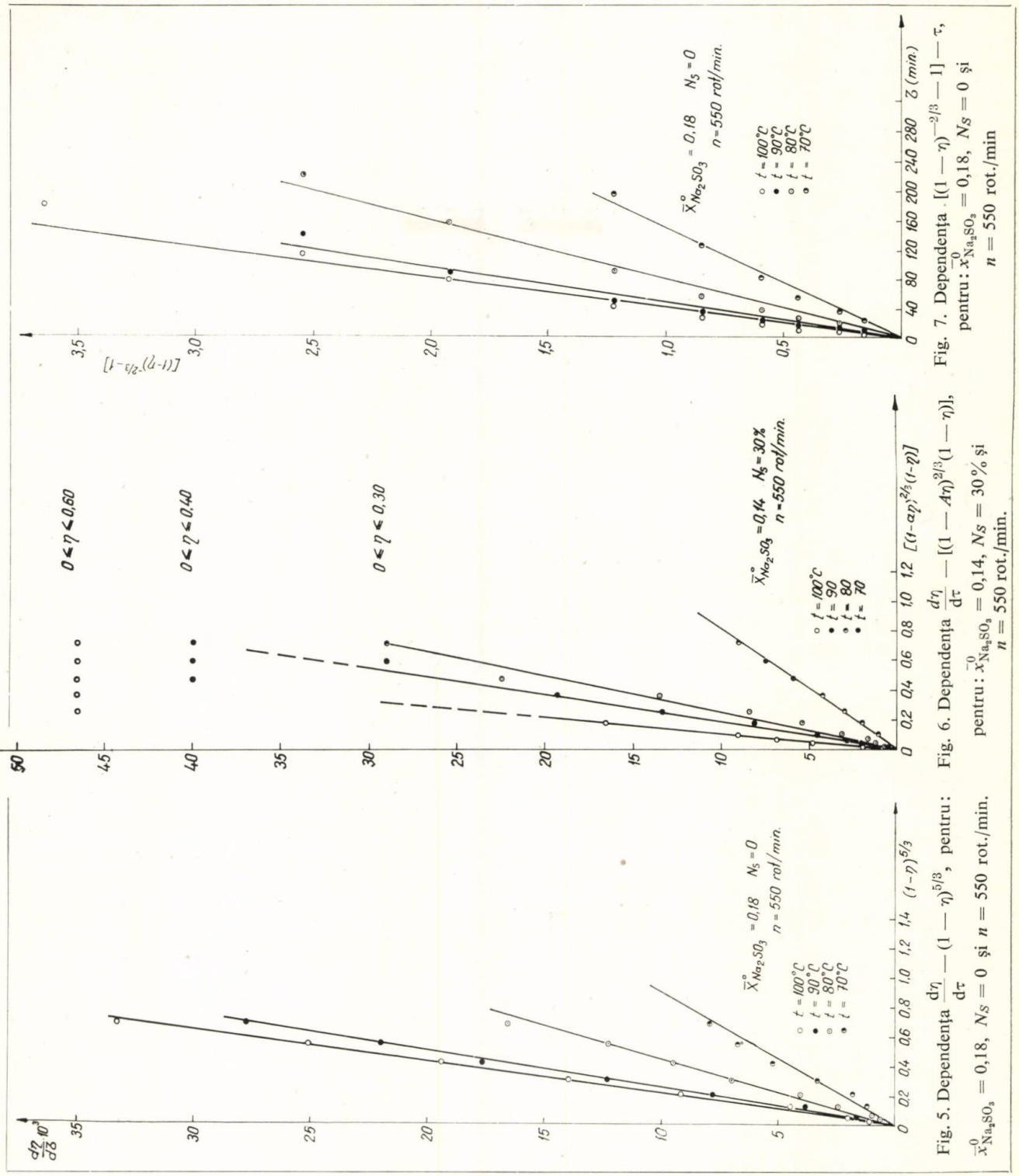


Fig. 7. Dependența $[(1-\eta)^{-2/3} - 1] - \tau$, pentru: $x^0_{Na_2SO_3} = 0,18$, $N_S = 0$ și $n = 550$ rot./min

Fig. 6. Dependența $\frac{d\eta}{d\tau} - [(1-A\eta)^{2/3}(1-\eta)]$, pentru: $\bar{x}^0_{Na_2SO_3} = 0,14$, $N_S = 30\%$ și $n = 550$ rot./min.

Fig. 5. Dependența $\frac{d\eta}{d\tau} - (1-\eta)^{5/3}$, pentru: $\bar{x}^0_{Na_2SO_3} = 0,18$, $N_S = 0$ și $n = 550$ rot./min.

la grade mici de transformare, după modelul macrocinetic de transfer, iar la grade mari de transformare, după modelul macrocinetic de transformare.

În diagrama dependenței specifice metodei diferențiale pentru $N_s = 30\%$ (fig. 6), cu creșterea temperaturii, crește intervalul gradului de transformare pentru care viteza procesului ia valori constante. Deoarece în lucrările de specialitate [6] s-a arătat că turația agitatorului nu are o influență semnificativă asupra vitezei procesului, punctele de viteză constantă indică faptul că procesul se desfășoară după modelul macrocinetic de transfer. Cu creșterea temperaturii, la valori ridicate ale excesului de sulf, apare mai distinct faptul că, la început (grade mici de transformare), procesul se desfășoară după modelul macrocinetic de transfer, iar la grade ridicate de transformare, după modelul macrocinetic procese de transformare.

Folosind ecuațiile diferențiale și integrale ale modelului combinat [7] și dependențele din figurile 7 și 8, s-au stabilit ecuațiile cinetice și dependența de temperatură a constantei globale. Constanta

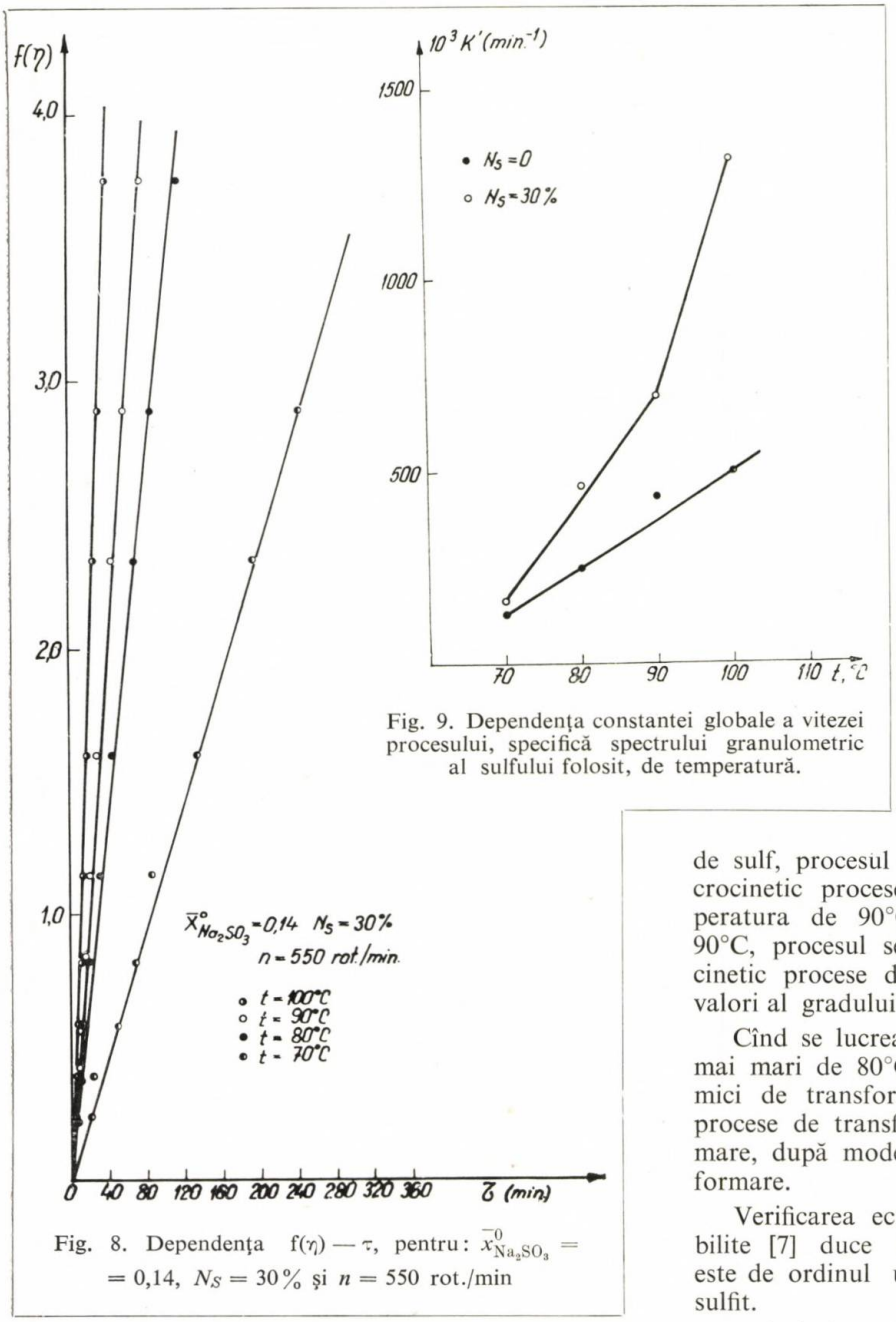


Fig. 8. Dependența $f(\eta) - \tau$, pentru: $\bar{x}^0_{Na_2SO_3} = 0{,}14$, $N_S = 30\%$ și $n = 550$ rot./min

Fig. 9. Dependența constantei globale a vitezei procesului, specifică spectrului granulometric al sulfului folosit, de temperatură.

globală este specifică sortului de sulf folosit $10^{-2}\mu \leqslant \varnothing \leqslant 1\,\mu$, deoarece s-a inclus în aceasta dimensiunea granulei [7]:

$$K' = K/R, \ (\text{min}^{-1})$$

Rezultatele sînt prezentate în tabela 2 și în figura 9.

Dependența din figura 9 confirmă rezultatele anterioare. La exces zero, se remarcă o influență mică, explicabilă prin faptul că procesul se desfășoară după modelul macrocinetic procese de transfer, în timp ce la exces de sulf mare, constanta crește semnificativ cu temperatura, creștere foarte pronunțată al temperaturi peste 90°C. Aceasta, deoarece procesul se desfășoară după modelul macrocinetic de transfer numai la grade mici de transformare, în timp ce la grade mari de transformare, se desfășoară după modelul macrocinetic procese de transformare, situație în care constanta este influențată semnificativ de creșterea temperaturii.

Concluzii

În lucrare se prezintă cercetările întreprinse în vederea stabilirii mecanismelor macrocinetice și a modelelor matematice ale procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf.

S-a cercetat experimental influența temperaturii asupra vitezei globale a procesului. Rezultatele experimentale au fost interpretate prin studiul influenței temperaturii asupra vitezei procesului și prin trasarea dependențelor specifice modelelor diferențiale și integrale.

Interpretarea rezultatelor experimentale arată că la temperaturi sub 80°C, indiferent de excesul de sulf, procesul se desfășoară după modelul macrocinetic procese de transformare.

Cînd se lucrează fără exces de sulf, procesul se desfășoară după modelul macrocinetic procese de transformare, chiar la temperatura de 90°C. La temperaturi mai mari de 90°C, procesul se desfășoară după modelul macrocinetic procese de transfer pe întreg domeniul de valori al gradului de transformare.

Cînd se lucrează cu exces de sulf și temperaturi mai mari de 80°C, procesul se desfășoară la grade mici de transformare, după modelul macrocinetic procese de transfer, iar la grade mari de transformare, după modelul macrocinetic procese de transformare.

Verificarea ecuațiilor modelelor matematice stabilite [7] duce la concluzia că reacția chimică este de ordinul unu, în raport cu concentrația în sulfit.

Folosind ecuațiile diferențiale și integrate ale modelelor matematice și reprezentările grafice specifice, s-au stabilit ecuațiile cinetice și valorile constantei globale a procesului, specifică spectrului granulometric al sulfului folosit.

Notații

η — gradul de transformare al sulfitului de sodiu

A — constantă definită prin raportul $\dfrac{1}{1 + \dfrac{N_S}{100}}$

și care face legătura între gradul de transformare al sulfului și gradul de transformare al sulfitului $\eta_S = A\eta_{Na_2SO_3}$

$\bar{x}^0_{N_2SO_3}$ — fracția de masă a sulfitului de sodiu în soluția inițială

n — turația agitatorului, rot./min

Tabela 2

ECUAȚIILE CINETICE, VALORILE CONSTANTEI GLOBALE K′ SPECIFICE SPECTRULUI GRANULOMETRIC AL SULFULUI FOLOSIT ȘI DOMENIILE DE VERIFICARE A MODELELOR MACROCINETICE PROPUSE

Nr. crt.	Condiții experimentale	Temp. (°C)	Modelul macrocinetic după care se desfășoară procesul	Intervalul de verificare	Ecuația cinetică	K' (min^{-1})
1.	$\bar{x}^{\circ}_{Na_2SO_3} = 0{,}14$; $n = 550$ rot./min; $N_s = 30\%$	70	m.m. procese de transformare	$0 \leqslant \eta_i \leqslant 1{,}0$	$f(\eta) = 0{,}0119 \cdot \tau$	0,161
		80	m.m. de transfer m.m. procese de transformare	$0 \leqslant \eta_i \leqslant 0{,}30$ $0{,}30 \leqslant \eta_i \leqslant 1{,}0$	$f(\eta) = 0{,}0341 \cdot \tau$	0,466
		90	m.m. de transfer m.m. procese de transformare	$0 \leqslant \eta_i \leqslant 0{,}40$ $0{,}40 \leqslant \eta_i \leqslant 1{,}0$	$f(\eta) = 0{,}0500 \cdot \tau$	0,691
		100	m.m. de transfer m.m. procese de transformare	$0 \leqslant \eta_i \leqslant 0{,}60$ $0{,}60 \leqslant \eta_i \leqslant 1{,}0$	$f(\eta) = 0{,}0940 \cdot \tau$	1,315
					$f(\eta) = \frac{3 \cdot K' \cdot C^{\circ}_{NaSO_3}}{\rho_s^* \cdot A} \cdot \tau$	$K' = -8{,}932475 + 0{,}0265.T$; $343 \leqslant T \leqslant 363°K$ $K' = -21{,}96956 + 0{,}0624.T$; $363 \leqslant T \leqslant 373°K$
2.	$\bar{x}^{\circ}_{Na_2SO_3} = 0{,}18$; $n = 550$ rot./min	70	m.m. procese de transformare	$0 \leqslant \eta_i \leqslant 1{,}0$	$[(1-\eta_i)^{-2/3} - 1] = 0{,}00658 \cdot \tau$	0,130
		80	m.m. procese de transformare	$0 \leqslant \eta_i \leqslant 1{,}0$	$[(1-\eta_i)^{-2/3} - 1] = 0{,}0125 \cdot \tau$	0,250
		90	m.m. de transfer	$0 \leqslant \eta_i \leqslant 1{,}0$	$[(1-\eta_i)^{-2/3} - 1] = 0{,}02155 \cdot \tau$	0,437
		100	m.m. de transfer	$0 \leqslant \eta_i \leqslant 1{,}0$	$[(1-\eta_i)^{-2/3} - 1] = 0{,}0242 \cdot \tau$	0,497
					$[(1-\eta_i)^{-2/3} - 1] = \frac{2K'C^{\circ}_{Na_2SO_3}}{\rho_s^*} \cdot \tau$	$K' = -4{,}05916 + 0{,}01221\ T$; $343 \leqslant T \leqslant 373°K$

N_S — excesul de sulf, %. Se definește ca raportul dintre cantitatea de sulf în exces și cantitatea de sulf stoichiometric necesară.

$$f(\eta) = \frac{1}{B}\left\{\frac{1}{2}\ln\left[\frac{\frac{(C+1)^2}{(B-C+1)}}{\frac{(C+\sqrt[3]{1-A\eta})^2}{(B-C\sqrt[3]{1-A\eta}+\sqrt[3]{(1-A\eta)^2})}}\right] + \sqrt{3}\cdot\operatorname{arctg}\left(\frac{\sqrt{3}}{2C-1}\right) - \sqrt{3}\cdot\operatorname{arctg}\left(\frac{\sqrt{3}\cdot\sqrt[3]{1-A\eta}}{2C-\sqrt[3]{1-A\eta}}\right)\right\}$$

$$B = \sqrt[3]{(A-1)^2};\quad C = \sqrt[3]{A-1} = \frac{A-1}{B}$$

T — temperatura, °K

K — constanta globală a vitezei procesului, m/min

$K' = K/R$ — constantă globală a vitezei procesului specifică spectrului granulometric al sulfului folosit, min^{-1}.

$C^0_{Na_2SO_3}$ — concentrația molară a sulfitului de sodiu în soluția inițială, kmoli/m^3

$C^0_{Na_2SO_3} = \bar{x}^0_{Na_2SO_3} \cdot \rho^0_{sol} / M_{Na_2SO_3}$

ρ_s^* — densitatea molară a sulfului, kmoli/m^3

$$\rho_s^* = \frac{\rho_s \cdot \bar{X}^0_s}{M_s}$$

$\rho^0_{sol.}$ — densitatea soluției inițiale de sulfit de sodiu la temperatura respectivă și concentrația inițială corespunzătoare, kg/m^3

Bibliografie

1. Molyneux F., Chem. Process Engng., **40**, nr. 12, 1959, p. 419.
2. Goldstein J., Revista de chimie, **11**, nr. 12, 1960, p. 406
3. Goldstein J., Revista de chimie, **13**, nr. 1, 1962, p. 51.
4. Goldstein J., Brevet R. S. România 51852 din 1968.
5. Pascal P., Nouveau traité de chemie minérale, Tome **XIII**, deuxieme fascicule, Masson et Cie Editeurs, Paris, 1961, p. 1400.
6. Balasanian I., Grigoriu I., Szep Alex., Tanczos A., Buletinul Institutului politehnic din Iași. XX, fasc. 1—2, secția II chimie.
7. Calistru C., Balasanian I., Grigoriu I., Szep Alex., Liță Gh., **25**, nr. 3, 1974, p. 197.
8. Calistru C., Leonte Cornelia, Tehnologia substanțelor anorganice, Ed. didactică și pedagogică, 1972, p. 230.
9. Levenspiel O., Tehnica reacțiilor în ingineria chimică. (Traducere din limba engleză). Ed. tehnică București, 1967, p. 342.
10. Calistru C., Grigoriu I., Modelarea procesului de prăjire a piritelor. II. Stabilirea modelelor macrocinetice și matematice. Dată la publicat în revista „Metalurgia".

C. Dumitrescu şi D. Ionescu

CONTRIBUŢII LA STUDIUL STRATULUI STRĂPUNS — CA UN ASPECT AL FLUIDIZĂRII*

Starea de strat străpuns, o variantă a fluidizării în aparate conice, se poate obţine într-un aparat cilindro-conic de fluidizare, la care unghiul difuzorului este mai mare de 60° şi la valori ale raportului diametrelor D_c/D_i mai mari de 4.

Stratul străpuns se caracterizează prin distribuţia neuniformă a gazului pe secţiunea transversală a aparatului, ceea ce duce la obţinerea unei mişcări circulare regulate. Se formează astfel un jet central cu fază diluată în care particulele solide sînt antrenate în sus cu viteză mare. Restul stratului, de forma unei zone inelare, între jet şi pereţii vasului, este uşor expandat, particulele avînd o mişcare înceată, descendentă şi radială înspre jet, fără a-şi modifica poziţia relativă una faţă de alta mişcarea ascendentă din jet fiind contrabalansată de mişcarea descendentă din zona inelară [1—5].

De remarcat că, din punctul de vedere al mecanismului de bază al agitării, stratul străpuns se deosebeşte de fluidizarea obţinută în aparate conice, în care ponderea stratului inelar periferic este mult mai redusă, iar nucleul central reprezintă un strat fluidizat tipic cu fază densă, unde particulele solide au o mişcare întîmplătoare [7, 8, 9].

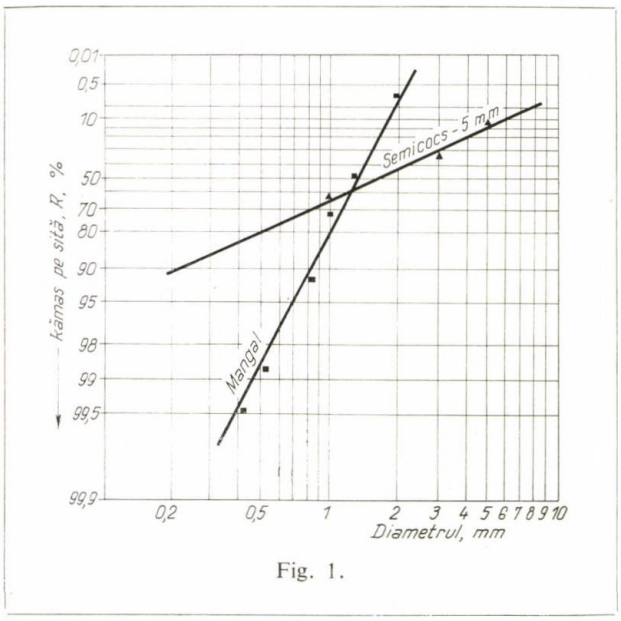


Fig. 1.

Stratul străpuns a fost realizat în scopul obţinerii unui contact bun fluid-solid, în cazul particulelor grosiere (peste 1 mm) care nu pot fi fluidizate în bune condiţiuni.

În ceea ce priveşte transferul de căldură şi de masă, în stratul străpuns coeficienţii de transfer sînt de acelaşi ordin de mărime cu cei din straturile fluidizate [13].

Cercetările au urmărit realizarea unui cuptor cu strat fluidizat pentru activarea cărbunilor [26]. Aplicarea fluidizării în condiţiile activării cărbunilor cu vapori de apă şi bioxid de carbon oferă avantajul unei expuneri uniforme a granulelor de cărbune faţă de mediul de reacţie, în condiţiile unor coeficienţi ridicaţi de transfer de masă şi căldură, ceea ce duce la obţinerea unui produs omogen şi la reducerea duratei de activare.

Luîndu-se în considerare granulaţia mare a materiilor prime folosite, precum şi greutăţile întîmpinate în realizarea şi exploatarea unui grătar de distribuţie a agentului de fluidizare care să lucreze la temperaturi de 1000—1500°C, s-a preferat aplicarea tehnicii stratului străpuns.

Partea experimentală

1. *Lucrări de laborator*

Lucrările de laborator s-au efectuat în coloane model realizate din sticlă [23, 24, 25], urmărind studierea caracteristicilor hidrodinamice ale procesului de strat străpuns aplicat la materialele ce urmează a fi activate. Materialele utilizate au fost: granule calcinate din mangal, obţinute prin presare, de formă cilindrică cu diametrul 3,8 mm şi lungime 4—7 mm; mangal din coji de nuci măcinat şi calibrat la 1—2 mm şi semicocs de fluidizare, material polidispers cu granulaţia 0—5 mm. Caracteristicile fizice ale acestor materiale sînt prezentate în tabela 1 şi figura 1.

Determinările au fost efectuate cu aer în coloane din sticlă cu diametrul (D_c) de 150 şi 235 mm, fiecare aparat avînd posibilitatea modificării diametrului duzei de intrare a aerului (D_i). În cursul determinărilor, s-a variat înălţimea H a stratului fix de material.

În scopul determinării valorii optime a unghiului conului de la baza aparatului, iniţial s-au făcut o serie de determinări în aparate cu fund plat ($\alpha = 180°$).

* Lucrarea a fost prezentată la „Congresul internaţional de inginerie chimică CHISA, Praga 1972."

Tabela 1

Material	Condiții de experimentare				H mm	Caracteristici fizice		
	D_p	D_c mm	D_i	D_c/D_i		Densitate în vrac kg/m³	Densitate reală kg/m³	Unghi taluz grade
Granule mangal	4,85*	235	30,5 34,6 38,0 50,0 67,0	7,71 6,8 6,18 4,7 3,5	200—800	550	1450	30
Mangal calibrat	1,48**	150	25,0 28,0	5,9 5,35	120—400	600	1420	35
Semicocs	2,75**	235	30,5 38,0 50,0	7,71 6,18 4,7	300—800	300	1650	50

* diametrul sferei echivalente ca volum,

** diametrul mediei ponderat $\frac{\Sigma x_i d_i}{\Sigma x_i}$ din analiza granulometrică în care:

x_i — participația clasei granulometrice în procente;
d_i — mărimea ochiurilor sitei.

În acest caz, după stabilirea străpungerii, la baza coloanei o parte din material rămîne fix cu forma unei pîlnii; măsurînd înălțimea acestui strat, se poate determina valoarea unghiului conului format. Rezultatele au dat valori ale unghiului α între 70—80°.

Pentru materialele și condițiile experimentale prezentate în tabela 1 s-au determinat următoarele dependențe:

— variația pierderii de presiune, în funcție de viteza fictivă a aerului (raportată la aparatul gol), trasîndu-se diagramele respective ($\Delta p = f(v)$);

— viteza minimă de străpungere (v_m);

— înălțimea maximă de străpungere (H_m) trasîndu-se diagramele de fază ($H = f(v)$).

Rezultate

Diagramele ce ilustrează variația pierderii de presiune în funcție de viteza fictivă a aerului prezintă

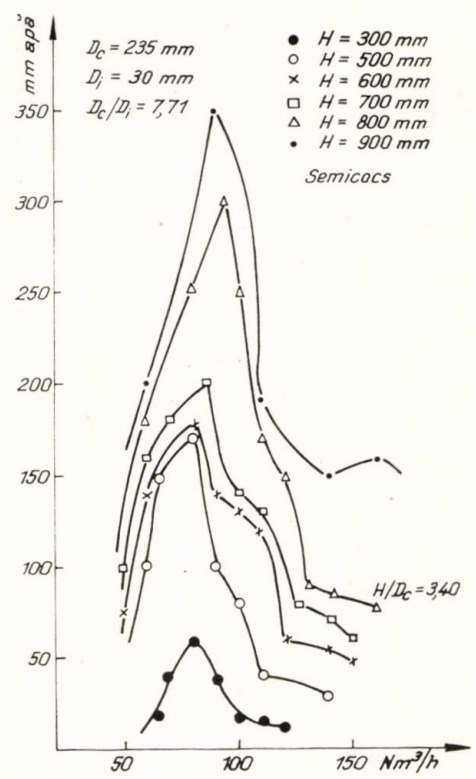


Fig. 2.

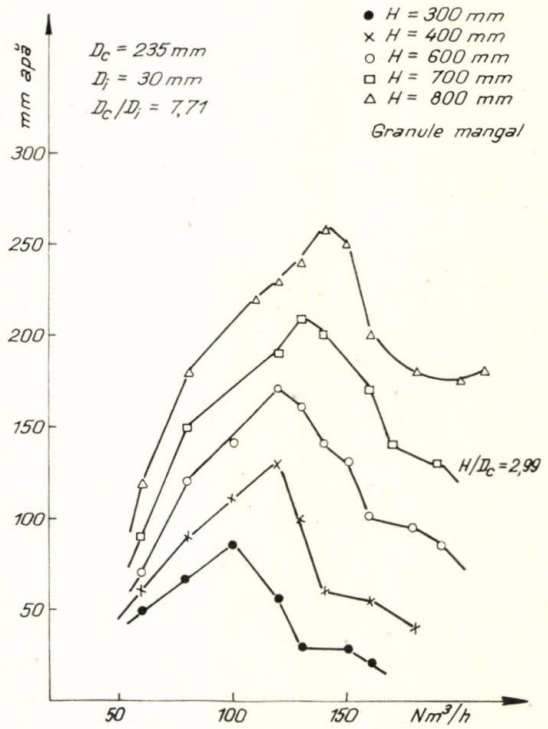


Fig. 3.

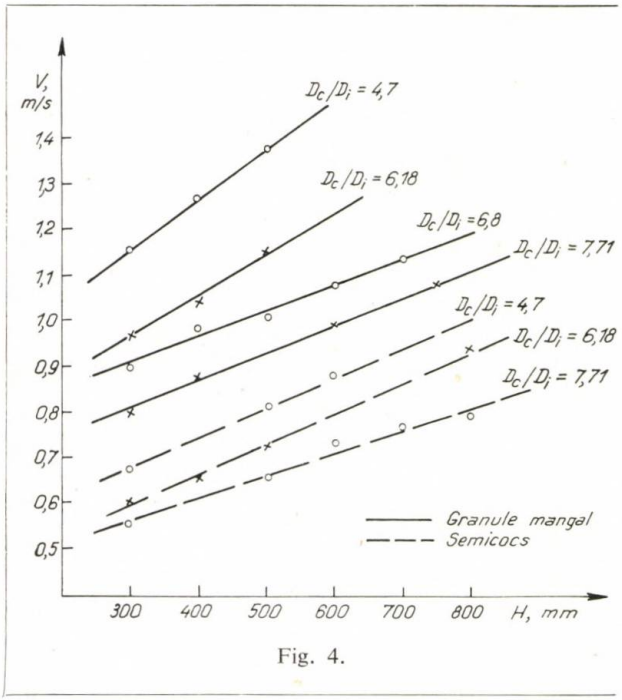


Fig. 4.

particularitățile specifice procesului de fluidizare în aparate conice. Astfel în toate cazurile se remarcă vîrfurile mari de presiune în perioada de strat fix și scăderea rezistenței hidraulice a stratului fluidizat, o dată cu creșterea vitezei aerului. Aceste caracteristici au fost explicate și corelate de G h e l p e r i n [7, 8, 9], arătîndu-se amplificarea lor odată cu creșterea valorii unghiului conului de la bază și a valorii raportului D_c/D_i.

În figurile 2 și 3 se prezintă diagramele pierderii de presiune, funcție de debit, pentru două din materialele cercetate în aceleași condiții de lucru $D_c/D_i = 7,71$ și la înălțimi de strat H variabile, în scopul ilustrării diferențelor ce apar în forma curbelor în funcție de natura materialului folosit. Astfel, în cazul semicocsului material polidispers, vîrfurile de presiune sînt mult mai pronunțate decît în cazul determinărilor cu granule calcinate, cu granulație monodispersă și mai mare.

Toate celelalte diagrame prezintă forme asemănătoare, observîndu-se în toate cazurile creșterea vîrfurilor de presiune o dată cu creșterea înălțimii stratului fix inițial. De asemenea se observă creșterea vitezei străpungerii incipiente o dată cu creșterea înălțimii stratului. Înălțimea maximă de străpungere este mai mare în cazul semicocsului ($H/D_c = 3,40$), față de $H/D_c = 2,99$ în cazul granulelor.

Viteza minimă de străpungere se consideră viteza fictivă a aerului în punctul de „străpungere minimă" definit de M a t h u r [1, 19, 20], pe diagrama pierderii de presiune, funcție de debit. Rezultatele determinărilor vitezei minime de străpungere pentru cazurile studiate, prezentate în figura 4, arată o variație liniară în funcție de înălțimea stratului (H). De asemenea este de remarcat că în cazul aceleiași înălțimi a stratului (H), deci, pentru aceeași cantitate de material din aparat, viteza minimă de străpungere crește o dată cu scăderea valorii raportului D_c/D_i, respectiv creșterea diametrului duzei de intrare a aerului (D_i).

Acest fapt prezintă o mare importanță în cazul aplicării tehnicii stratului străpuns la procese care necesită un aport ridicat de căldură adus cu gazele de fluidizare. În aceste cazuri, procesul trebuie analizat în faza de proiectare și din acest punct de vedere, alegîndu-se un aparat la care valoarea raportului D_c/D_i să permită introducerea cu gazele de fluidizare a necesarului de căldură la viteze acceptabile.

Rezultatele măsurătorilor vitezei minime de străpungere au fost corelate cu datele obținute prin calcul, folosind formula lui M a t h u r și G i s h l e r [1, 24];

$$v_s = \left(\frac{D_p}{D_c}\right) \cdot \left(\frac{D_i}{D_c}\right) \cdot \sqrt[n]{\frac{2 \cdot g \cdot H \cdot (\rho_s - \rho_f)}{\rho_f}}$$

cu valoarea exponentului $n = \frac{1}{3}$ · S-au obținut erori de maxime $\pm 10\%$ în cazuri izolate, eroarea medie fiind de $\pm 4,7\%$. În figura 5 este prezentat graficul de corelare între rezultatele calculate și ale determinărilor experimentale. Se remarcă gruparea punctelor în funcție de caracteristicile fizice ale celor trei materiale folosite.

Înălțimea maximă de străpungere (H_m) este înălțimea stratului deasupra căreia nu se mai poate obține străpungerea, marcînd un punct important de dependență între stabilitatea străpungerii și schimbările survenite în viteza gazului [1—5]. Pentru straturi mai joase (H/H_m mic) creșterea vitezei gazului are ca efect mărirea ritmului ciclurilor de rotație a stratului și o expandare a jetului, ducînd la antrenarea materialului. În cazul straturilor cu înălțimi apropiate de înălțimea maximă de străpungere ($H/H_m \approx 1$) creșterea vitezei gazului provoacă destrămarea străpungerii și trecerea la forme dezorganizate, pistonări. În acest punct, stratul străpuns se găsește într-o fază critică, caracterizată printr-o trecere maximă de gaz prin stratul inelar și o concentrație maximă de solid în jet, fracțiile de goluri apropiindu-se mult, ceea ce duce la degenerarea formei de mișcare caracteristică.

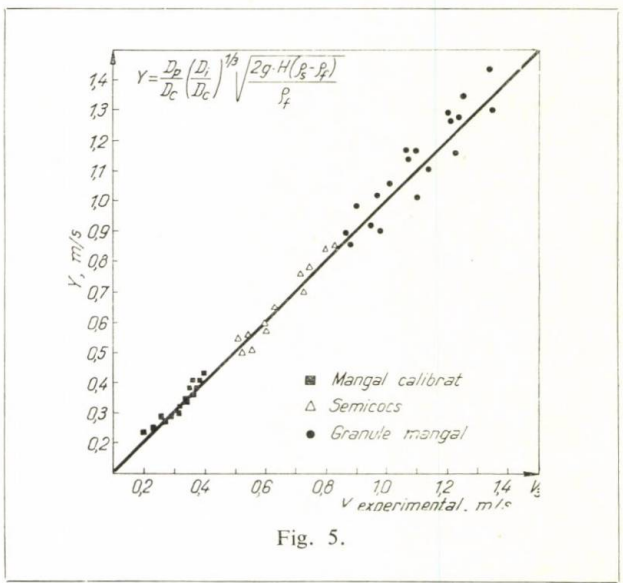


Fig. 5.

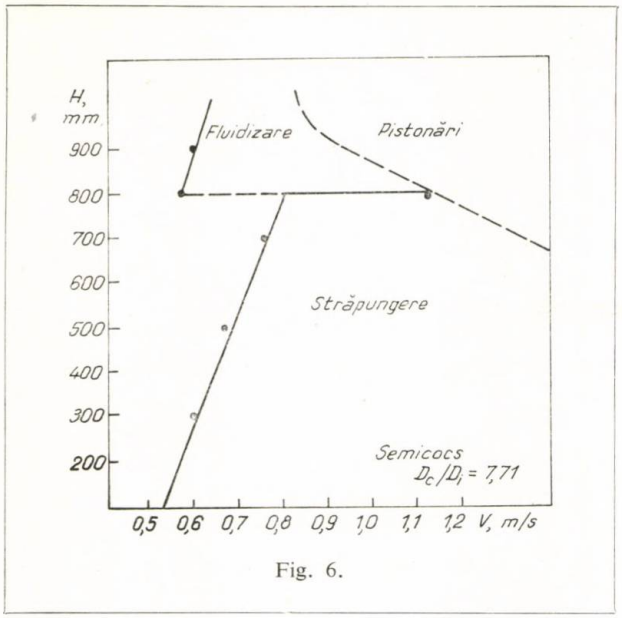


Fig. 6.

În vederea delimitării domeniilor optime de obținere a unor străpungeri stabile, pentru materialele studiate, s-au trasat diagramele de fază pentru fiecare caz în parte, după modelul lui M a t h u r și G i s h l e r [1, 23]. Aceste diagrame s-au construit prin determinarea experimentală a înălțimii maxime de străpungere, delimitîndu-se astfel, în funcție de înălțimea stratului și viteza aerului, regiunile în care se poate obține starea stabilă de strat străpuns. Rezultatele înscrise pe aceste diagrame pot fi extrapolate pentru aparate similare geometrice, pentru aceleași materiale și aceeași valoare pentru raportul H/H_m.

În figura 6 se prezintă, în mod ilustrativ, una dintre aceste diagrame de fază. Din analiza tuturor diagramelor de fază construite se constată că se poate obține o străpungere stabilă într-un domeniu relativ larg de înălțimi de strat și viteze ale aerului, H (300—900 mm) și V (0,5—1,4 m/s).

2. *Lucrări în fază pilot și industrială*

Rezultatele lucrărilor de laborator au folosit la proiectarea unui cuptor pilot de activare, realizat și experimentat în perioada 1965—1968 și apoi a cuptorului industrial în 1969—1970. Capacitatea instalației realizată în prezent permite activarea unei șarje de 150—200 kg în 80—90 minute, cu 5—6 cicluri de fabricație în 8 ore.

Cuptorul de activare, (fig. 7) este compus din focar —*2*, buncăr de descărcare—*1*, duza de intrare a gazelor calde—*3*, zona de activare—*4*, spațiul de liniștire și ardere a gazelor din proces—*5*, gură de introducere aer în spațiul de liniștire—*6*, coș de evacuare a gazelor arse—*7*, gură de încărcare cu materie primă—8. În focar, se arde gaz metan, cu exces mic de aer, și se introduce o cantitate dozată de abur supraîncălzit, realizîndu-se astfel agentul de activare care se introduce în cuptor cu o anumită viteză impusă de condițiile hidrodinamice ale procesului.

Gazele rezultate din proces cu o putere calorică de circa 1200 kcal/m³N și la temperaturi de 950—1000°C sînt arse în spațiul de liniștire deasupra stratului de cărbune, prin introducerea aerului supraîncălzit. Se realizează astfel, în spațiul de liniștire, temperaturi de circa 1250°C, completîndu-se necesarul caloric al șarjei prin transfer prin radiație.

Proiectarea cuptorului s-a realizat pe baza calculului de bilanț termic, prin asimilarea cu procesele de gazeificare, folosind randamentele obișnuite de fabricație. Alegerea dimensiunilor geometrice ale cuptorului s-a făcut prin extrapolarea rezultatelor obținute în modelele de laborator, respectiv alegerea, din diagramele de fază, a domeniului optim de înălțimi de strat și viteze ale gazului.

Se remarcă marea importanță pe care o are alegerea diametrului duzei de intrare a gazelor în cuptor (D_i) [25]. Activarea cărbunilor fiind un proces puternic endoterm, iar majoritatea necesarului de căldură fiind introdus cu gazele de fluidizare care sînt și agentul activant (vapori de apă și bioxid de carbon — gaze de arder) apare necesitatea introducerii unei anumite cantități de gaze în condițiile păstrării domeniului de viteză, care permite obținerea unei străpungeri stabile. De rezolvarea optimă a acestei probleme depinde realizarea în condiții avantajoase a procesului de activare.

În acest scop, a fost necesară determinarea în model a mărimii diametrului duzei de intrare (D_i) care nu permite căderea materialului din cuptor în focar, producînd, în același timp, antrenări minime la coș. Extrapolarea rezultatelor la instalația industrială s-a realizat prin respectarea criteriilor de similitudine Reynolds și Froude, raportate la viteza în gol și la diametrul fluidizorului, precum și respectarea egalității criteriului Reynolds, raportat la diametrul particulelor, în care scop s-a ajustat granulația materialului folosit în model. Calculul s-a efectuat prin folosirea simplexului de similitudine geometrică completat cu criteriul Thring-Newby [21, 22, 25].

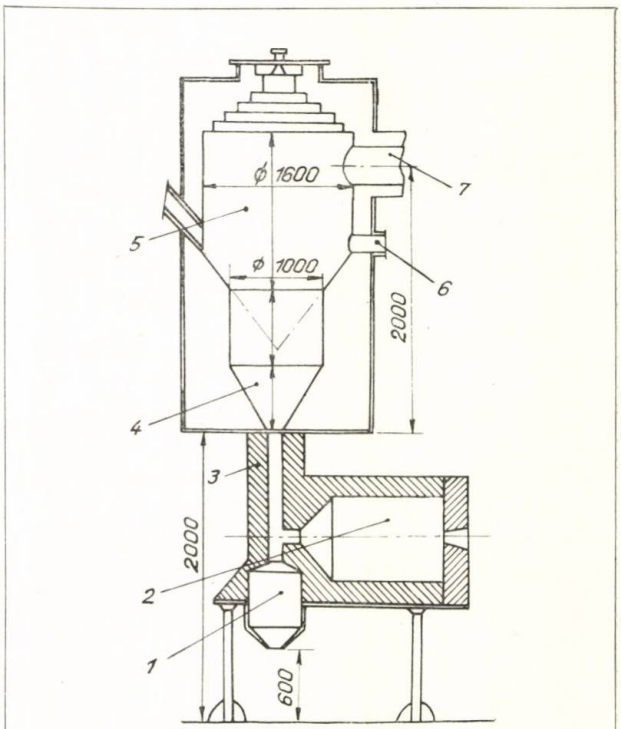


Fig. 7.

Acest criteriu se aplică condiţiilor de la limita zonei omogene a stratului fluidizat, respectiv orificiilor de intrare a gazelor, şi constituie un mijloc de corijare a similitudinii geometrice, în sensul respectării pe model a raporturilor debitelor masice şi a cantităţii de mişcare. Se exprimă sub forma:

$S_{\text{model}} = \lambda^2 \cdot S'_R$ unde λ este scara de reducere, iar S'_R o secţiune corectată a orificiului real de intrare S_R, ce permite debitarea aceleiaşi cantităţi de masă şi mişcare la aceeaşi viteză ca în orificiul real şi în condiţiile unui gaz identic cu cel din interiorul stratului fluidizat, deci:

$$S_R = S'_R \times \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

unde valoarea ρ_2 reprezintă densitatea gazului la temperatura stratului, iar ρ_1 densitatea gazului la temperatura din duza de intrare. Trebuie făcută această corecţie, deoarece interesează regiunea din zona de intrare a gazelor de fluidizare cu temperatura de circa 1400°C şi viteza de circa 30 m/s, în stratul fluidizat din cuptor aflat la 950°C, susţinut din punct de vedere hidrodinamic de gazele de fluidizare. Trebuie specificat că în model care lucrează la rece, fără variaţii de temperatură, caracteristicile fizice ale aerului de fluidizare se păstrează constante în toate secţiunile aparatului.

Studiile experimentale efectuate în instalaţia model, de fiecare dată cînd au intervenit schimbări în exploatarea cuptorului de activare, cum ar fi schimbarea caracteristicilor fizice ale materiei prime folosite, granulaţie, densitate, sau modificarea temperaturii de lucru şi a mărimii şarjei, au permis rezolvarea operativă a dificultăţilor întîmpinate.

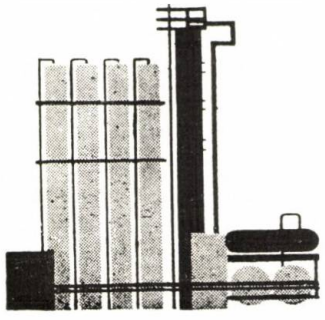
Astfel, s-a reuşit fabricarea în cuptorul cu strat străpuns a unei game variate de cărbuni activi, cum ar fi cărbuni granulaţi adsorbanţi, cărbuni calibraţi decoloranţi şi adsorbanţi cu diferite granulaţii.

Simboluri

D_p — diametrul particulelor, mm
D_c — diametrul părţii cilindrice a aparatului, mm
D_i — diametrul duzei de intrare a aerului, mm
H — înălţimea iniţială a stratului fix neexpandat, mm
H_m — înălţimea maximă de străpungere, mm
α — unghiul conului de la bază
ρ_s — densitatea reală solidă — conform STAS 5628—57, kg/m³
ρ_f — densitatea agentului gazos, kg/m³
g — acceleraţia gravitaţiei 9,81 m/s²
λ — scara de reducere model — instalaţia reală

Bibliografie

1. Mathur, K. B. Gishler, P. E. A.I.CH.E. Journal, **12**, 1955, p. 157—166.
2. Thorley, B. Sandy, J. Mathur, K. B. The Canadian Journal of Chemical Engineering, **37**, nr. 5 (1959), p. 184—192.
3. Becker, H. A. Chemical Engineering Science, **XIII**, nr. 4, 1961
4. Becker, H. A. Sallons, H. R. Chemical Engineering Science, nr. 3, 1961, p. 97.
5. Ieva, M. „Fluidization" Mc. Graw — Hill, N. York 1959 p. 169—176
6. Cornan, G. B. Peterson, N. S. Osberg, G. L. The Engineering Journal 1958 **41**, nr. 5, p. 60—64.
7. Gelperin N. A. ş.a., Himia i tehnologia topliv i masel, nr. 8—1960, p. 61.
8. Gelperin, N. R. Ainstein, I. Himiceskoe maşinostrenie, nr. 4—1961, p. 12—15.
9. Muhlenov, P. Gorştein, P. Journal Prikladnîi Himii, nr. 3—1964, p. 609—615.
10. Golţiker, A. Roşkovskaia, N. Romankov, G. Journal Prikladnîi Himii, nr. 5—1964, p. 1030—1935.
11. Kutacova, V. Romancov,. G Journal Prikladnîi Himii, nr. 10. 1964, p. 2223—2228.
12. Madona, L. Industrial/Engineering Chemistry, nr. 2, 1960, p. 169.
13. Klassen J. Gishler. P. E. The Canadian Journal of Chemical Engineering, **36**, nr. 1, 1958, p. 12—18.
14. Malek, M. Madona, L. Benjamin, I/E. C. Proces Design and Development, **2**, nr. 1, 1961, p. 30—34.
15. Kutakova, V. Journal Prikladnîi Himii, nr. 9, 1964, p. 1972—1977.
16. Squires, M. Chemical Engineering Progress, **58**, nr. 4, 1962, p. 66.
17. Malek, M. Benjamin, Canadian Journal of Chemical Engineering, 42 (1) 1964, p. 14—20.
18. Malek, M. A., Walsh, J. H., The treatment of coal for coking by the „Spoutedbed" process — Congres international de Cherleroi 1966, (Le coke en siderurgie) B 9.
19. Buchanan, R. H. Manurung, F. Brit. Chem. Engng., **6**, nr. 6, 1961, p. 402.
20. Smith, J. W. Reddy, R. V. The Canad, J. Of. Chem. Engng., **42**, nr. 10, 1964, p. 402.
21. Johnstone, R. E. Thring, M. W. Pilot plants, models and scale up. Methods in Chemical Engineering Mc. Graw Hill Boóck co. 1957.
22. Chagnon, P. Moinard, J. Essais sur modele en vue de L, extrapolation d'une unite industrielle de fluidisation. Journées de l'hydraulique (IX-ème) Paris, 1966.
23. Dumitrescu, C. Ionescu, D. Rev. Chimie nr. 9 1967, p. 552.
24. Dumitrescu, C. Ionescu, D. Rev. Chimie nr. 11, 1969, p. 697.
25. Dumitrescu, C. Ionescu, D. Rev. Chimie nr. 8, 1970, p. 491.
26. Dumitrescu, C. Ionescu, I. Vîgă, I. Brevet RSR 49558 (1967).
27. Dumitrescu, C. Ionescu, D. Vîgă, I. Fabricarea cărbunilor activi prin activarea în strat străpuns. Comunicare la al 39-lea Congres internaţional de chimie industrială — Bucureşti 5—11 sept. 1970.



V. Gh. Vodă

Pătratul greco-latin: o metodă statistică de planificare a experimentelor. Aplicații în chimie

Statistica matematică pune la dispoziția practicienilor o serie de metode cu ajutorul cărora se pot obține informații cît mai complete din datele furnizate de anumite situații reale.

Preocuparea de bază în domeniul statisticii matematice a constat multă vreme în obținerea estimațiilor de maximă eficiență pentru parametrii repartițiilor statistice considerate și, pe de altă parte, în construirea celor mai puternice teste pentru verificarea unor ipoteze statistice asupra acestor parametri.

În ultimii 40 de ani, dezvoltarea producției de serie prin introducerea treptată a automatizării în dirijarea proceselor industriale a impus, în mod necesar, preocuparea pentru găsirea unor metode rapide de calcul statistic care să aducă economie de timp și probe analizate, deci implicit economie la costul total al experimentelor.

În domeniul chimiei-știință legată foarte strîns de experimentare la diferite nivele—problema economiei de probe se pune cu deosebire, datorită faptului că mulți reactivi utilizați în diverse testări au un cost foarte ridicat.

Planificarea experimentelor („experimental design" sau "planning of experiments") pune la dispoziția operatorului o metodologie statistică prin care se urmărește modul de organizare al experimentului pentru reducerea numărului de probe.

Se poate spune deci, că planificarea experimentelor ca ramură a statisticii matematice grupează un ansamblu de metode după care trebuie organizate anumite experiențe, în vederea obținerii unei economii de probe.

Aparatul matematic pe care se bazează planificarea experimentelor este analiza dispersională ("variance analysis")

Principiile analizei dispersionale ca și cele ale planificării experimentelor au fost puse de către marele statistician englez Ronald A. Fisher.

Lucrările sale clasice azi și anume: "Statistical Methods for Research Workers" (1925) și "The Design of Experiments" (1935) au inclus numeroase aplicații, multe efectuate chiar de Fisher la Stațiunea experimentală, agricolă Rothamsted din Anglia.

1. Pătratul latin

Pentru a se înțelege mai bine esența planificării experimentelor ca metodă statistică, se prezintă un exemplu: se presupune că trei utilaje chimice, U_1, U_2, U_3, lucrează la presiunile P_1, P_2, P_3 și folosesc catalizatorii C_1, C_2, C_3.

Pe experimentator îl interesează viteza de reacție care se obține. Evident, numărul total de observații este $3^3 = 27$, el oglindind numărul total de combinații dintre tripletele:
(U_1, U_2, U_3), (P_1, P_2, P_3), (C_1, C_2, C_3).

Deci, vor trebui făcute 27 de măsurători, pentru a vedea, de exemplu, dacă cele trei tipuri de catalizatori influențează vitezele de reacție.

Metoda de planificare după pătratul latin reduce numărul observațiilor de la 3^3 în acest caz la $3^2 = 9$, considerîndu-se cîte trei nivele pentru fiecare factor.

Prin pătrat latin se înțelege metoda de planificare a experiențelor în cazul a trei factori, fiecare factor avînd același număr de nivele m, nivelele primului factor A fiind dispuse pe liniile pătratului, nivelele celui de al doilea factor B pe coloanele pătratului, iar nivelele celui de al treilea factor C. prin numerele din pătrat.

Astfel, în cazul de față avînd trei factori: utilaj, presiune, catalizator, fiecare cu trei nivele, un pătrat latin arată astfel:

Utilaj / Presiune	U_1	U_2	U_3
P_1	$\otimes_{C_1}$	$\otimes_{C_2}$	$\otimes_{C_3}$
P_2	$\otimes_{C_2}$	$\otimes_{C_3}$	$\otimes_{C_1}$
P_3	$\otimes_{C_3}$	$\otimes_{C_1}$	$\otimes_{C_2}$

Aici, $\otimes$ reprezintă valoarea vitezei de reacție înregistrată pentru fiecare combinație (U_i, P_i, C_i) i = 1, 2, 3.

Se observă deci, că simbolurile C_1, C_2, C_3 sînt astfel aranjate, încît să nu se întîlnească de două ori pe aceeași linie sau coloană.

1	2	3
2	3	1
3	1	2

Pătratul latin utilizat mai sus este chiar un pătrat latin standard (pătrat latin sub forma canonică) adică un pătrat latin ce are pe prima linie și pe prima

coloană numerele 1, 2, 3, iar celelalte linii şi coloane se obţin prin permutarea circulară a numerelor 1, 2, 3.

Faptul că, prin permutări circulare a numerelor 1, 2,... m se poate evita repetarea pe linii sau coloane, asigură existenţa pătratelor latine de ordin oarecare.

Metoda planificării experimentelor prin pătratul latin se poate aplica în orice tip de experiment în care se investighează influenţa a trei factori asupra caracteristicii considerate.

Revenind în cazul exemplului dat şi, în general, în planificarea oricărui experiment, practicianul este interesat în verificarea anumitor ipoteze statistice asupra efectelor factorilor consideraţi.

De altfel, încă Fisher scria că verificarea ipotezei nule este scopul principal pentru care este organizat experimentul respectiv.

În cazul prezentat interesează dacă C_1, C_2, C_3 au aceeaşi influenţă asupra vitezei medii de reacţie. Acest lucru este important din punct de vedere practic, deoarece, dacă această ipoteză se verifică, atunci se va utiliza în procesul respectiv catalizatorul cu preţ de cost mai scăzut.

O altă problemă, la fel de importantă, este aceea a estimării efectelor factorilor. În ipoteza aditivităţii factorilor, adică în ipoteza absenţei interacţiunilor între factori, estimarea efectelor factorilor se poate face destul de simplu cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate.

În cazul exemplului dat modelul matematic este următorul: fie y_{ijk} valoarea observată a variabilei Y — viteza de reacţie. Ea se poate reprezenta astfel:

$$y_{ijk} = \mu + \alpha_i^U + \alpha_j^P + \alpha_k^C + \varepsilon_{ijk} \qquad (1)$$

adică: o medie generală μ, plus efectele factorilor utilaj (U) presiune (P), catalizator (C), plus erorile de măsurătoare ε_{ijk}. Indicii i, j, k reprezintă nivelele celor trei factori $\{U, P, C\}$. Aici $i = 1, 2, 3, j = 1, 2, 3$, $k = 1, 2, 3$. Astfel, de exemplu, observaţia y_{122} reprezintă viteza de reacţie obţinută pe utilajul U_1 cu presiunea P_2 şi sub acţiunea catalizatorului C_2.

Ipotezele în care se lucrează sînt următoarele:

1) erorile de măsurătoare ε_{ijk} (variabilele „reziduale"), sînt independente şi repartizate normal cu:

$$E(\varepsilon_{ijk}) = 0 \text{ şi } \mathrm{Var}(\varepsilon_{ijk}) = \sigma^2 \qquad (2)$$

$$\sum_{j=1}^{3} \alpha_i^U = \sum_{j=1}^{3} \alpha_j^P = \sum_{k=1}^{3} \alpha_k^C = 0 \text{ sau}$$

$$\alpha_*^U = \alpha_*^P = \alpha_*^C = 0 \qquad (3)$$

unde, prin „$*$", se înţelege luarea mediei).

Ipotezele de mai sus (plus ipoteza aditivităţii efectelor factorilor-conţinută implicit în forma (1)) sînt destul de restrictive şi implică, în prealabil folosirea unor tehnici statistice auxiliare pentru a se forma convingerea că, într-adevăr, aceste ipoteze au loc.

În esenţă, este vorba de verificarea normalităţii şi de verificarea omogenităţii dispersiilor.

Pentru aceasta stau la dispoziţie testul Shapiro-Wilk (1965, 1968), precum şi diverse teste de omogenitate pentru dispersii ca testul Bartlett sau testul Cochran. ([2])

2. Pătratul greco-latin

În anumite situaţii, este necesară considerarea unui al patrulea factor. Aceasta se poate face suprapunînd două pătrate latine de acelaşi ordin. Rezultatul obţinut este un aşa-numit „pătrat greco-latin", dacă sînt îndeplinite următoarele condiţii: presupunînd că primul pătrat latin a fost scris cu litere latine, iar cel de al doilea cu litere greceşti, la suprapunere, fiecare combinaţie {literă latină + literă greacă} trebuie să apară numai o singură dată.

Pătratele greco-latine se mai numesc şi „pătrate latine ortogonale".

$A\alpha$	$B\gamma$	$C\beta$
$C\gamma$	$A\beta$	$B\alpha$
$B\beta$	$C\alpha$	$A\gamma$

Este interesant de menţionat că, spre deosebire de pătratele latine, nu există pătrate greco-latine de ordin oarecare.

Astfel, s-a demonstrat că nu există pătrat greco-latin de ordinul 6×6. ([3])

Pînă în anul 1959 s-a considerat că nu există pătrate greco-latine de ordinul $(4m+2) \times (4m+2)$, dar folosirea ulterioară a calculatoarelor a furnizat pătrate greco-latine de ordinul 10×10 şi 22×22.

Modelul matematic pentru un experiment organizat după un pătrat greco-latin este:

$$\Omega : \begin{cases} y_{ijkl} = \mu + \alpha_i^a + \alpha_j^b + \alpha_k^c + \alpha_l^d + \varepsilon_{ijkl} \\ \varepsilon_{ijkl} \in N(0;\ \sigma^2) \text{ independente} \\ i = 1, 2, \ldots m; j = 1, \ldots m; k = 1, \ldots, m; l = 1, \ldots, m \\ \alpha_*^a = \alpha_*^b = \alpha_*^c = \alpha_*^d = 0 \end{cases} \qquad (4)$$

Experimentatorul este interesat în verificarea ipotezelor statistice.

$$H_a : \text{toţi } \alpha_i^a = 0 \ldots \quad H_d : \text{toţi } \alpha_l^d = 0 \qquad (5)$$

Tehnica de calcul este cea uzuală [4], [5], [6], [7] urmărindu-se, în final, deducerea statisticii F pentru verificarea ipotezelor statistice menţionate.

De exemplu, dacă se alege mai întîi:

$$H_a : \text{toţi } \alpha_i^a = 0 \qquad (6$$

atunci:

$$SS(H_a) = m \sum_{i=1}^{m} (\overline{Y}_{i***} - \overline{Y}_{****})^2 \qquad (7)$$

şi

$$SSE = \sum_{\{i,j,k,l\}} (Y_{ijkl} - \overline{Y}_{i***} - \overline{Y}_{*j**} - \overline{Y}_{**k*} + 3\overline{Y}_{****})^2$$

Atunci statistica F căutată este:

$$F_{\text{calculat}} = \frac{m^2 - 4m + 3}{m - 1} \cdot \frac{SS(H_d)}{SSE} \qquad (8)$$

şi ipoteza H_a este respinsă cu nivelul de semnificaţie, dacă:

$$F_{\text{calculat}} > F_{m-1;\ m^2-4m+3;\ \alpha} \qquad (9)$$

Din formula (8) se vede că, dacă m = 3, adică existentă un pătrat greco-latin de ordinul 3 × 3, statistica F este 0 și deci, toate ipotezele se vor accepta la orice nivel de semnificație ales. Acest caz este desigur neinteresant.

În continuare se dau tabela analizei dispersionale și formulele simplificate de calcul pentru verificarea ipotezelor (5).

3. Aplicație practică

Într-o întreprindere ce produce cauciuc sintetic se organizează următorul experiment: patru tipuri de cauciuc sintetic ce pot fi produse de patru linii tehnologice diferite sînt testate cu privire la caracteristica „rezistență la rupere".

Tabela 1

ANALIZA DISPERSIONALĂ A UNUI PĂTRAT GRECO-LATIN.

Sursa de variație	Suma de pătrate	Gradele de libertate	Suma de pătrate ponderate	Statistica
Factor I (liniile pătratului)	$SS(H_a)$	m-1	$MS(H_a) = \frac{SS(H_a)}{m-1}$	$\frac{MS(H_a)}{MSE}$
Factor II (coloanele pătratului)	$SS(H_b)$	m-1	$MS(H_b) = \frac{SS(H_b)}{m-1}$	$\frac{MS(H_b)}{MSE}$
Factor III (literele latine)	$SS(H_c)$	m-1	$MS(H_c) = \frac{SS(H_c)}{m-1}$	$\frac{MS(H_c)}{MSE}$
Factor IV (literele grecești)	$SS(H_d)$	m-1	$MS(H_d) = \frac{SS(H_d)}{m-1}$	$\frac{MS(H_d)}{MSE}$
Eroarea	SSE	$m^2 - 4m + 3$	$MSE = \frac{SSE}{m^2 - 4m + 3}$	
TOTAL	SST	m^2-1		

Formulele simplificate de calcul care dau elementele necesare sînt următoarele:

$$SST = \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} \sum_{k=1}^{m} \sum_{l=1}^{m} y^2_{ijkl} - C \qquad (10)$$

$$SS(H_a) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^{m} T^2_{i***} - C \qquad (11)$$

$$SS(H_b) = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^{m} T^2_{*j**} - C \qquad (12)$$

$$SS(H_c) = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^{m} T^2_{**k*} - C \qquad (13)$$

$$SS(H_d) = \frac{1}{m} \sum_{l=1}^{m} T^2_{***l} - C \qquad (14)$$

$$SSE = SST - SS(H_a) - SS(H_b) - SS(H_c) - SS(H_d) \qquad (15)$$

Aici, C este așa-numitul „termen de corecție" și este dat de formula:

$$C = \frac{T^2_{****}}{m^2} \qquad (16)$$

Prin T_{****} s-a notat suma tuturor observațiilor care apar în pătratul latin. De asemenea, prin T_{i***} s-a notat suma tuturor valorilor corespunzătoare nivelului (i) al factorului (a). Celelalte notații au semnificații corespunzătoare.

Exemplul prezentat clarifică și mai bine sensul notațiilor prezentate.

În acest scop, sînt folosiți patru operatori și aceștia înregistrează măsurătorile. Experimentul se efectuează la patru temperaturi diferite ale mediului ambiant.

Întrucît sînt implicați patru factori (fiecare cu cîte 4 nivele), se folosește un pătrat greco-latin de ordinul 4 × 4.

Datele înregistrate (rezistența la rupere) au fost codificate, pentru a ușura calculele.

liniile tehnologice →

tipul de cauciuc sintetic ↓

D 9	B 12	A 5	C 8
A 15	C 8	D 12	B 7
C 8	A 9	B 11	D 6
B 4	D 11	C 8	A 8

Scopul experimentului a fost acela de a vedea dacă temperatura mediului ambiant are influență asupra caracteristicii de calitate investigate.

În cazul de față:

(a) = factorul „tip de cauciuc sintetic" (liniile pătratului)

(b) = factorul „linie tehnologică" (coloanele pătratului)
(c) = factorul „operator" (literele latine)
(d) = factorul „temperatură" (literele grecești)

Modelul matematic este:

$$\Omega = \begin{cases} y_{ijkl} = \mu + \alpha_i^a + \alpha_j^b + \alpha_k^c + \alpha_l^d + \varepsilon_{ijkl} \\ i, j, k, l = 1, 2, 3, 4, \varepsilon_{ijkl} \in N(0; \sigma^2) \text{ și independente} \\ \alpha_*^a = \alpha_*^b = \alpha_*^c = \alpha_*^d = 0 \end{cases} \quad (17)$$

Ipotezele statistice care trebuie verificate sînt:

1) H_a = toți $\alpha_i^a = 0$, adică nu există diferențe semnificative între tipurile de cauciuc sintetic în ceea ce privește rezistența la rupere.

2) H_b = toți $\alpha_j^b = 0$, adică procedeele tehnologice nu diferă semnificativ în ceea ce privește rezistența la rupere a cauciucului produs.

3) H_c = toți $\alpha_k^c = 0$, adică operatorii nu diferă semnificativ între ei.

4) H_d = toți $\alpha_l^d = 0$, adică temperatura mediului ambiant nu afectează rezistența la rupere.

Efectuînd calculele, se obține:

$$T_{1***} = 9+12+5+8 = 34 \qquad T_{1***}^2 = 1156 \quad (18)$$

$$T_{2***} = 15+8+12+7 = 42 \qquad T_{2***}^2 = 1764 \quad (19)$$

$$T_{3***} = 8+9+11+6 = 34 \qquad T_{3***}^2 = 1156 \quad (20)$$

$$T_{4***} = 4+11+8+8 = 31 \qquad T_{4***}^2 = 961 \quad (21)$$

$$T_{****} = 141 \qquad T_{****}^2 = 19881 \quad (22)$$

$$T_{*1**} = 9+15+8+4+36 \qquad T_{*1**}^2 = 1296 \quad (23)$$

$$T_{*2**} = 12+8+9+11 = 40 \qquad T_{*2**}^2 = 1600 \quad (24)$$

$$T_{*3**} = 5+12+11+8 = 36 \qquad T_{*3**}^2 = 1296 \quad (25)$$

$$T_{*4**} = 8+7+6+8 = 29 \qquad T_{*4**}^2 = 841 \quad (26)$$

$$T_{**1*} = 5+15+9+8 = 37 \qquad T_{**1*}^2 = 1369 \quad (27)$$

$$T_{**2*} = 12+7+11+4 = 34 \qquad T_{**2*}^2 = 1156 \quad (28)$$

$$T_{**3*} = 12+7+11+4 = 32 \qquad T_{**3*}^2 = 1024 \quad (29)$$

$$T_{**4*} = 9+12+6+11 = 38 \qquad T_{**4*}^2 = 1455 \quad (30)$$

$$T_{***1} = 12+15+6+8 = 41 \qquad T_{***1}^2 = 1681 \quad (31)$$

$$T_{***2} = 5+7+8+11 = 41 \qquad T_{***2}^2 = 1681 \quad (32)$$

$$T_{***3} = 9+8+11+8 = 36 \qquad T_{***3}^2 = 1296 \quad (33)$$

$$T_{***4} = 8+12+9+4 = 33 \qquad T_{***4}^2 = 1089 \quad (34)$$

$$\frac{1}{m}\sum_i T_{i***}^2 = \frac{1}{4} x5031 = 1257{,}75 \quad (35)$$

$$\frac{1}{m}\sum_j T_{*j**}^2 = \frac{1}{4} x\ 5033 = 1258{,}25 \quad (36)$$

$$\frac{1}{m}\sum_k T_{**k*}^2 = \frac{1}{4} x\ 5093 = 1273{,}25 \quad (37)$$

$$\frac{1}{m}\sum_l T_{***l}^2 = \frac{1}{4} x\ 5747 = 1436{,}75 \quad (38)$$

$$C = \frac{19.881}{16} \cong 1242{,}56 \quad (39)$$

$$SS(H_a) = 15{,}19 \quad SS(H_l) = 15{,}69 \quad (40)$$

$$SS(H_c) = 30{,}69 \quad SS(H_d) = 193{,}19 \quad (41)$$

$$MS(H_a) = \frac{1}{3} x\ 15{,}19 \cong 5{,}63 \quad (42)$$

$$MS(H_l) = \frac{1}{3} x\ 15{,}69 = 5{,}23 \quad (43)$$

$$MS(H_c) = \frac{1}{3} x\ 30{,}69 = 10{,}23 \quad (44)$$

$$MS(H_d) = \frac{1}{3} x\ 193{,}19 \cong 64{,}39 \quad (45)$$

$$SST = 81+144+\ldots+64—1242{,}56 = 1605—1242{,}56 = 362{,}44 \quad (46)$$

$$SSE = 362,44—15, 19—15, 69—30, 69—193, 19—7{,}68 \quad (47)$$

$$MSE = \frac{7{,}68}{(4—1)(4—3)} = \frac{7{,}68}{3} = 2{,}56 \quad (48)$$

Tabela 2

ANALIZA DISPERSIONALĂ A EXEMPLULUI CONSIDERAT.

Sursa de variație	Suma de pătrate	Gradele de libertate	Suma de pătrate ponderată	Statistica F
Tipul de cauciuc sintetic	15,19	3	5,63	2,19
Linia tehnologică	15,69	3	5,23	2,04
Operatorul	30,69	3	10,23	3,99
Temperatura	193,19	3	64,39	25,15
Eroarea	7,69	3	2,56	
Total	362,44	15		

Întrucît din tabelele statistice se extrage $F_{3;3;0,05} = 9{,}28$, rezultă că se vor accepta ipotezele H_a, H_b, H_c și se va respinge ipoteza H_d.

Rezultă, deci, că temperatura exercită o influență semnificativă asupra rezistenței la rupere a cauciucului sintetic.

Bibliografie

1. Ottestad, P. Statistical Models and their Experimental Application, Griffin, London, 1970.
2. Vodă, V. Gh. Special Chapters in Applied Statistics (Lecture Notes) Centre of Mathematical Statistics, Bucharest, 1972.
3. Johnson, N. L. și Leone, F. C. Statistics and Experimental Design. John Wiley, New York, **2**, 1964.
4. Ursianu, E. Studii și Cercetări matematice 24 nr. 7. p. 1147, 1972.
5. Ursianu, E. și Mărgăritescu, E. Revista de Statistică **XX**, nr. 8, 1971, p. 11.
6. Văduva, I. Analiza dispersională, Editura tehnică, București, 1970.
7. Miller, I. and. Freund, J. Probability and Statistics for Engineers Pretice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1965.

✦ ✦ ✦

L. Fodor

REACTOARE PENTRU SINTEZA AMONIACULUI

Realizări, tendințe, perspective

Utilajul cel mai pretențios atît din punct de vedere al proiectării, cît și al execuției, la sinteza industrială a amoniacului este, fără îndoială, reactorul de sinteză în care are loc sinteza catalitică propriu-zisă a amoniacului.

De la prima instalație din anul 1910, cu o producție de 24 t amoniac pe zi, pînă la instalațiile-gigant cu o capacitate de pînă la 1 700 t amoniac pe zi, existente în prezent, drumul reactoarelor de sinteză a fost lung, dezvoltare înregistrată oglindind, pentru fiecare etapă, atît stadiul de dezvoltare al tehnologiei utilajelor chimice, cît și al ingineriei chimice aplicate.

Sinteza amoniacului este o reacție catalitică exotermă — 22 kcal/mol. — urmînd o cinetică de ordin pseudounitar, viteza reacției de formare a amoniacului fiind determinată de adsorbția activată a azotului pe catalizator. Fiind o reacție cu micșorare de volum, pentru a favoriza reacția, industrial, se lucrează la presiune ridicată. Deoarece temperatura influențează în sens opus viteza de formare a amoniacului și concentrația de echilibru a acestuia, există o temperatură optimă corespunzătoare fiecărei condiții de exploatare, la care concentrația de amoniac obținută este maximă. Pentru ca productivitatea reactoarelor să fie maximă, gradientul de temperatură în catalizator trebuie să urmeze alura temperaturii optime. Temperatura optimă este influențată, la rîndul ei, de condițiile tehnologice, cum ar fi concentrația gazelor inerte, concentrația amoniacului, presiunea de lucru etc. influență care este tratată în literatură [1].

Rezultă deci clar, că, pentru fiecare tehnologie, pentru fiecare condiție de exploatare corespunde un anumit tip de reactor de sinteză, care să satisfacă anumite condiții tip care, bineînțeles, poate avea multe variante constructive.

O clasificare a reactoarelor de sinteză care cuprinde tipurile de reactoare mai des folosite este redată în figura 1. Clasificarea s-a făcut în funcție de direcția de curgere a gazelor și modul de răcire al stratului de catalizator. Bineînțeles, se pot concepe și alte claisficări.

În continuare, se vor descrie cîteva tipuri mai importante de reactoare de sinteză, precizînd condițiile de funcționare, avantajele și dezavantajele lor.

1. Reactoare axiale cu răcire indirectă

Reactoarele de sinteză în care catalizatorul este amplasat în țevi nu sînt răspîndite, fapt pentru care nu se mai insistă asupra lor. Regimul termic se menține destul de greu în aceste reactoare, ceea ce atrage o uzură prematură a catalizatorului și a interiorului

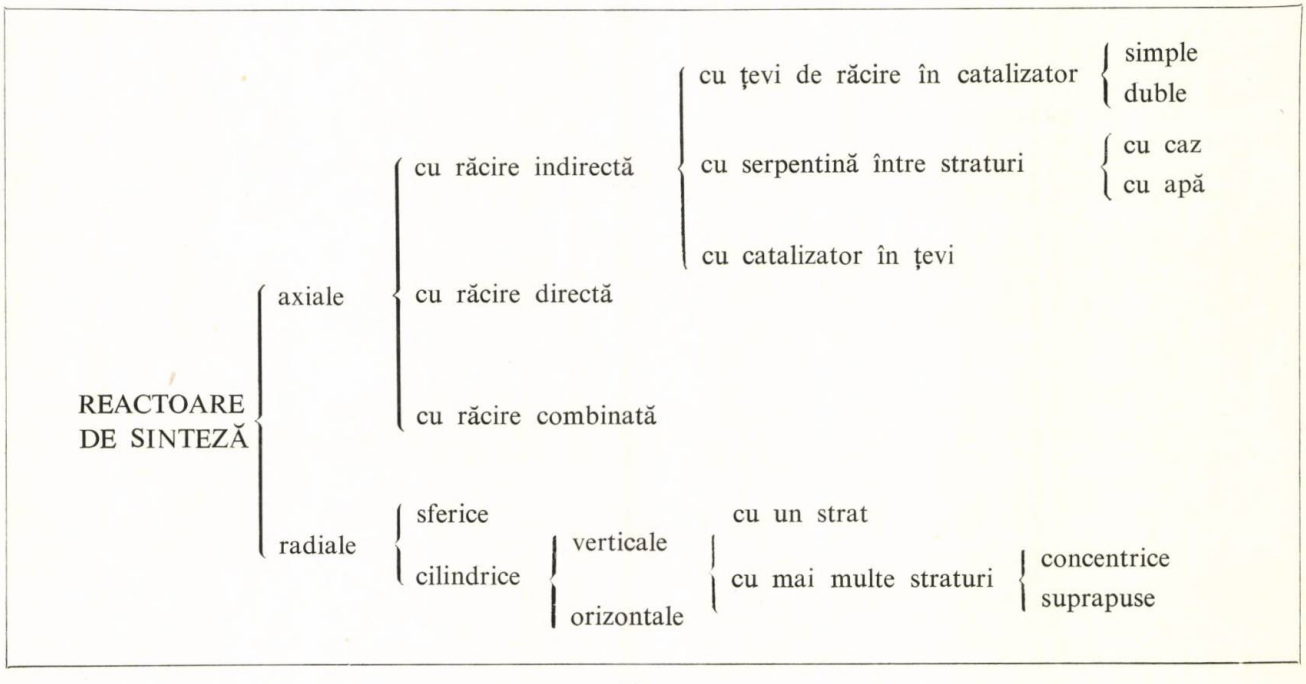


Fig. 1

reactorului. Reprezentantul acestei clase este reactorul de tip LEUNA.

Reactoarele de sinteză cu răcire indirectă, în cazul cînd catalizatorul nu este amplasat în țevi, au două posibilități de realizare, principial diferite; cele care sînt prevăzute cu țevi de răcire în interiorul stratului de catalizator se apropie de reactoarele catalitice izoterme, iar cele care folosesc serpentine de răcire între straturi se aseamănă cu reactoarele care lucrează cu straturi adiabatice.

a) *Țevi de răcire în masa catalizatorului*

Aceste reactoare au avantajul unei bune aproximări a temperaturii optime în lungul stratului de catalizatori, în special în cazul folosirii țevilor duble concentrice [4]. Acestea se recomandă a fi folosite la instalațiile de presiune joasă și medie, care funcționează cu gaz recirculat conținînd multe gaze inerte și amoniac [1]. Dezavantajul lor este acela că conțin mai puțin catalizator decît reactoarele cu răcire directă la același volum al mantalei de înaltă presiune și ridică multe probleme de îmbinare și etanșare [3].

Cel mai simplu reprezentant al acestei grupe este reactorul T.V.A., redat schematic în figura 2. Gazul de sinteză rece se introduce la partea superioară a reactorului și străbate în jos spațiul inelar dintre manta și interior, pentru răcirea mantalei, iar apoi intră între țevile schimbătorului de căldură, unde se preîncălzește pe seama gazelor reacționate. În continuare, se preîncălzește în țevile de răcire ale stratului de catalizator, după care îl parcurge în jos. Cedînd o parte din căldură în țevile schimbătorului de căldură, gazele părăsesc reactorul la partea inferioară. Temperatura la intrare în stratul de catalizator se poate regla prin introducere de gaz rece la intrarea și ieșirea gazelor (preîncălzite) între țevile schimbătorului de căldură inferior. Reactorul se mai numește și în „contracurent", deoarece gazele circulă în sens opus în țevile de răcire și catalizator.

Un alt reprezentant al acestei grupe este reactorul N.E.C., care, în urma unor modificări constructive [6,5], a ajuns să fie unul dintre reactoarele mult folosite. Se aseamănă mult cu reactorul T.V.A., folosind, însă, țevi duble concentrice pentru răcirea stratului de catalizator. Deoarece gazul circulă în același sens în țevile de răcire și catalizator, reactorul se mai numește „în echicurent". Pe lîngă o repartiție uniformă a temperaturii în stratul de catalizator, asigură și cea mai bună aproximare a temperaturii optime. Reactorul N.E.C. este reprezentat în figura 3.

Un reprezentant îmbunătățit al acestei grupe este reactorul I.C.I., reprezentat în figura 4. Gazul rece se introduce în reactor la partea superioară (I), parcurge în jos spațiul inelar dintre manta și

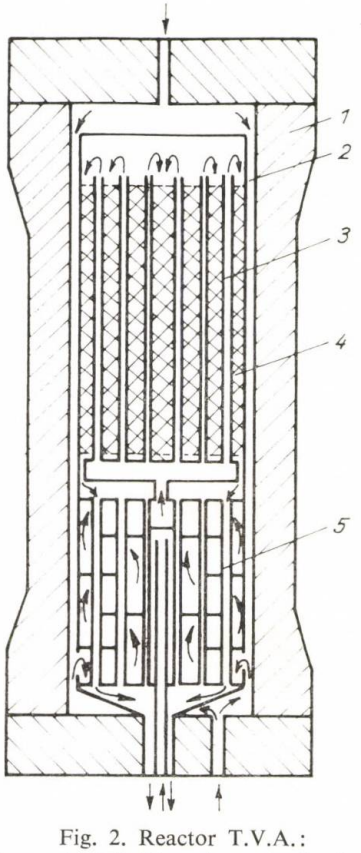


Fig. 2. Reactor T.V.A.:
1 — manta de înaltă presiune; *2* — interior; *3* — țevi de răcire; *4* — catalizator; *5* — schimbător de căldură inferior.

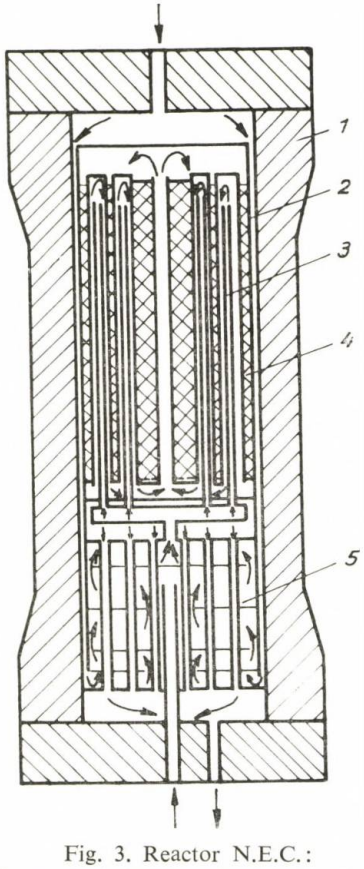


Fig. 3. Reactor N.E.C.:
1 — manta de înaltă presiune; *2* — interior; *3* — țevi duble de răcire; *4* — catalizator; *5* — schimbător de căldură inferior.

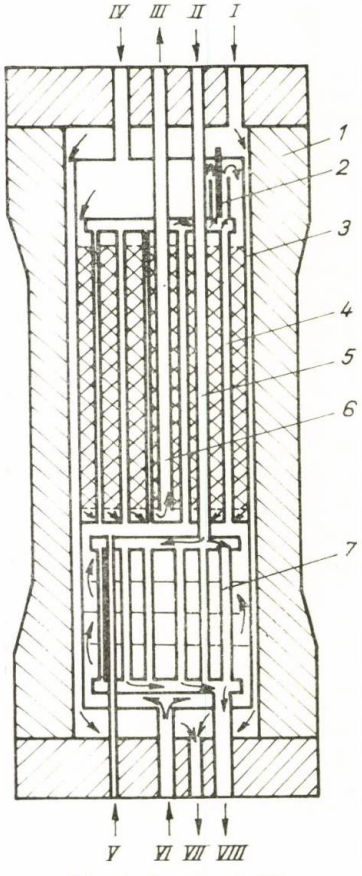


Fig. 4. Reactor I.C.I.:
1 — manta de înaltă presiune; *2* — încălzitor de pornire; *3* — interior; *4* — țevi de răcire; *5* — tub spre răcitor inferior; *6* — tub central; *7* — schimbător de căldură inferior.

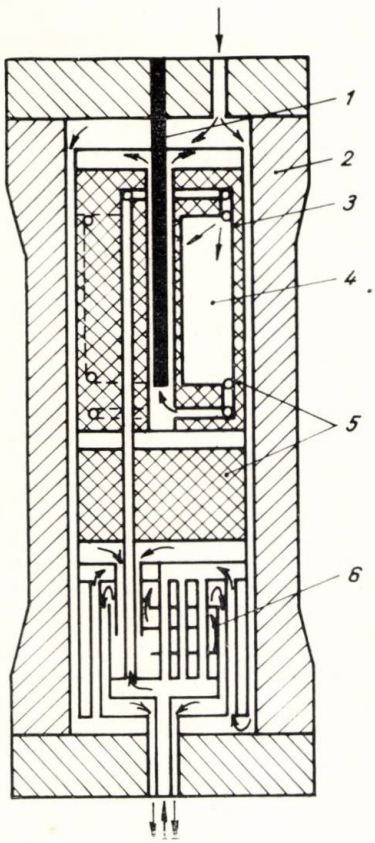


Fig. 5. Reactor HENNEL:
1 — încălzitor de pornire; *2* — manta de înaltă presiune; *3* — interior; *4* — segment cilindric de răcire; *5* — catalizator; *6*— schimbător de căldură inferior.

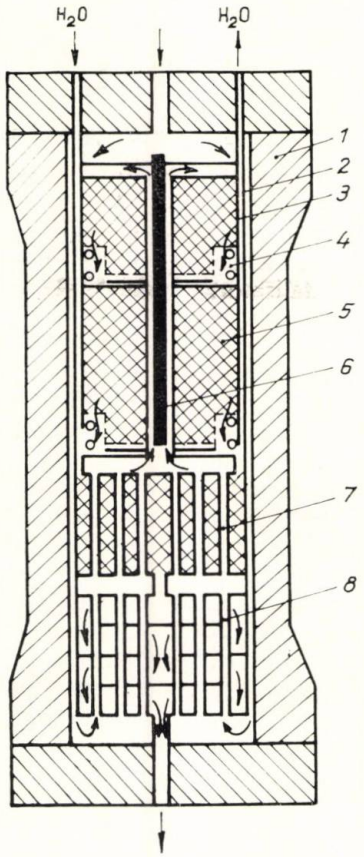


Fig. 6. Reactor FAUSER — MONTECATINI:
1 — manta de înaltă presiune; *2* — interior; *3* — conductă pentru apă de răcire; *4* — serpentină de răcire; *5* — catalizator; *6* — încălzitor de pornire; *7* — tub de răcire; *8* — schimbător de căldură inferior.

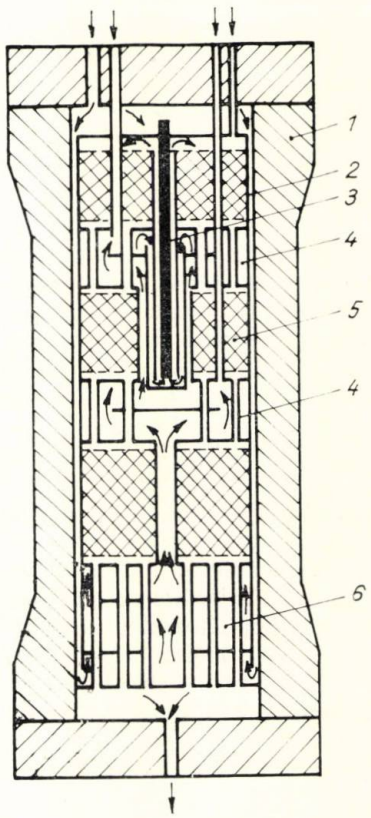


Fig. 7. Reactor Ö.S.W.:
1 — manta de înaltă presiune; *2* — interior; *3* — încălzitor de pornire; *4* — schimbător de căldură între straturi; *5* — catalizator; *6* — schimbător de căldură inferior.

interior, apoi părăsește reactorul la partea inferioară (VII). De aici, fluxul principal se împarte în trei; cantitatea cea mai mare de gaz se introduce (VI) în spațiul tubular al schimbătorului de căldură inferior și circulă în țevile răcitorului din stratul de catalizator. Al doilea flux (V) se folosește pentru reglarea temperaturii gazului care intră în țevile de răcire ale stratului de catalizatori, iar al treilea flux (IV) reglează temperatura gazului care intră în stratul de catalizatori.

Gazul, după ce străbate stratul de catalizator prin intermediul unui tub central, părăsește reactorul (III) și intră într-un cazan unde produce abur cu caracteristici superioare. Gazul, astfel răcit, se introduce în tuburile schimbătorului de căldură (II), pentru a preîncălzi gazele nereacționate și părăsește reactorul la partea inferioară (VIII).

Reactorul I.C.I. prezintă avantajul unei recuperări avansate a căldurii, producînd aburi cu caracteristici superioare față de reactorul N.E.C. și T.V.A. Necesită, în schimb, o suprafață mai mare a schimbătorului de căldură inferior, din cauza diferenței medii de temperatură, mai mici.

O variantă a acestor tipuri de reactoare este reactorul HENNEL [7], reprezentat în figura 5. Acesta, în locul țevilor de răcire, folosește segmente cilindrice în primul strat de catalizator. Temperatura la intrare în cel de al doilea strat se reglează prin injectare directă de gaz rece. Este un reactor cu răcire combinată. Reactorul HENNEL introduce un element de noutate prin intensificarea regimului hidrodinamic al schimbătorului de căldură inferior, acesta fiind cu două treceri, fapt care duce la mărirea vitezelor de trecere și a coeficienților de transfer termic. Reactorul nu s-a impus, din cauza construcției complicate.

Tot acestei grupe aparține și reactorul TARNOV [7] care folosește două straturi de catalizatori, ambele fiind prevăzute cu țevi de răcire.

b) *Cu serpentine de răcire între straturi*

Aceste reactoare folosesc apă sau gaz de sinteză rece ca agenți de răcire. În primul caz, se formează abur, cu caracteristici inferioare.

Reprezentantul clasic al reactoarelor cu răcire indirectă, folosind ca agent de răcire apa, este reactorul FAUSER-MONTECATINI. În figura 6 este reprezentată schematic o variantă modernă a acestui tip de reactor, care, de fapt, este un reactor cu răcire combinată. Răcirea după primele straturi se realizează cu apă, în serpentine plasate sub straturi, iar ultimul strat este prevăzut cu țevi de răcire. Reacto-

rul prezintă avantajul unei aproximări bune a temperaturii optime în ultimul strat, deci este recomandabil a se folosi acolo unde concentrația de amoniac în gaz ajunge în apropierea celui de echilibru. Prezintă dezavantajul că în urma unor manevre greșite, cînd serpentinele rămîn fără apă, există pericolul de distrugere a acestora. În aceste cazuri, apa de răcire, ajungînd în contact cu catalizatorul înrăutățește proprietățile acestuia.

Reprezentantul cel mai important al reactoarelor de sinteză, cu răcire indirectă, folosind ca agent de răcire gaz de sinteză între straturile de catalizator, este reactorul Ö.S.W. O variantă a acestui tip de reactor [8] este redată în figura 7.

Gazul de sinteză rece se introduce la partea superioară a reactorului, curge în spațiul inelar dintre manta și interior și se introduce între țevile schimbătorului de căldură inferior. În continuare, străbate schimbătoarele de căldură între straturile de catalizator și se repartizează pe masa catalitică. După ultimul strat de catalizator, gazul ajunge în țevile schimbătorului de căldură inferior și părăsește reactorul. Temperatura la intrare în straturile de catalizator se menține prin injectare de gaz rece în spațiul intertubular al schimbătoarelor de căldură dintre straturi. Folosind mai multe schimbătoare de căldură, se mărește diferența medie de temperatură și, ca atare, scade suprafața de schimb de căldură. Datorită acestui fapt, productivitatea reactorului este ridicată. Reactorul s-a construit pînă la o capacitate de 800 t amoniac pe zi.

2. Reactoare axiale cu răcire directă

Au o construcție relativ simplă, stabilă în exploatare, fapt pentru care s-au impus. Schema de principiu a unui astfel de reactor este dată în figura 8. Numărul straturilor de catalizator variază în funcție de condițiile de exploatare. Temperatura de intrare în straturi se reglează prin injectare directă de gaz de sinteză rece. Acest lucru are ca inconvenient scăderea concentrației amoniacului. Aproximarea bună a temperaturii optime necesită un număr mare de straturi.

Reactorul I.C.I. este un reactor axial cu răcire directă; el prezintă, însă, cîteva îmbunătățiri față de tipul anterior clasic. În cazul acestui reactor, camerele de amestec clasice pentru introducerea gazului rece au fost îmbunătățite. Se folosesc spirale de o construcție specială, amplasate direct în masa catalizatorului. Totodată, schimbătorul de căldură inferior a fost mult alungit și amplasat în mijlocul catalizatorului. Acesta, pe de o parte, duce la îmbunătățirea regimului hidrodinamic și termic, avînd ca urmare o suprafață de schimb de căldură redusă, pe de altă parte, permite golirea catalizatorului la partea inferioară a reactorului.

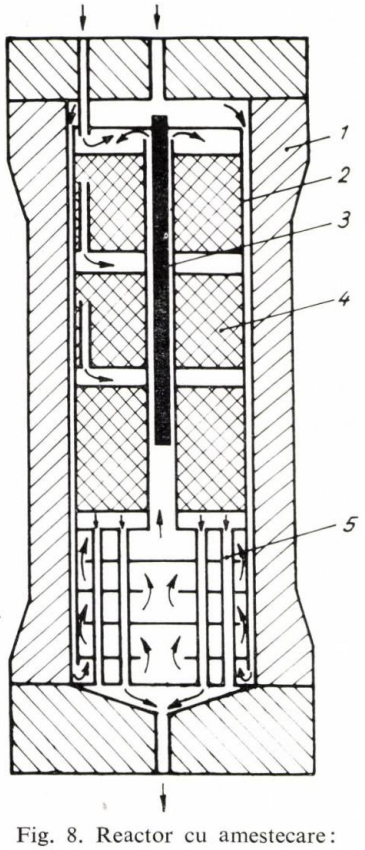


Fig. 8. Reactor cu amestecare:
1 — manta de înaltă presiune; *2* — interior; *3* — încălzitor de pornire; *4* — catalizator; *5* — schimbător de căldură inferior.

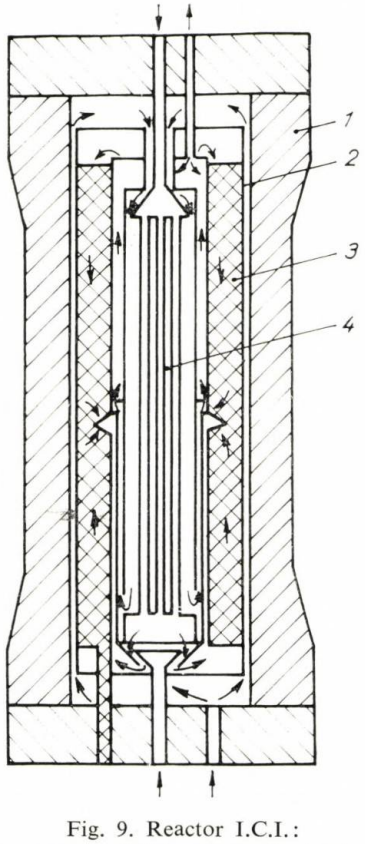


Fig. 9. Reactor I.C.I.:
1 — manta de înaltă presiune; *2* — interior; *3* — catalizator; *4* — sichmbător de căldură longitudinal;

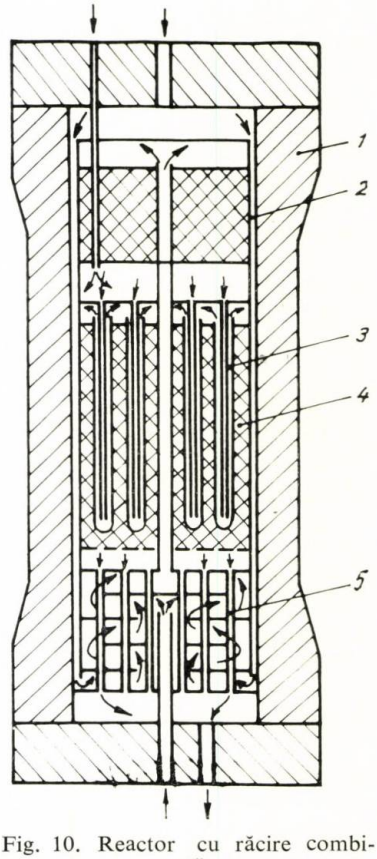


Fig. 10. Reactor cu răcire combinată:
1 — manta de înaltă presiune; *2* — interior; *3* — tuburi de răcire; *4* — catalizator; *5* — schimbător de căldură inferior.

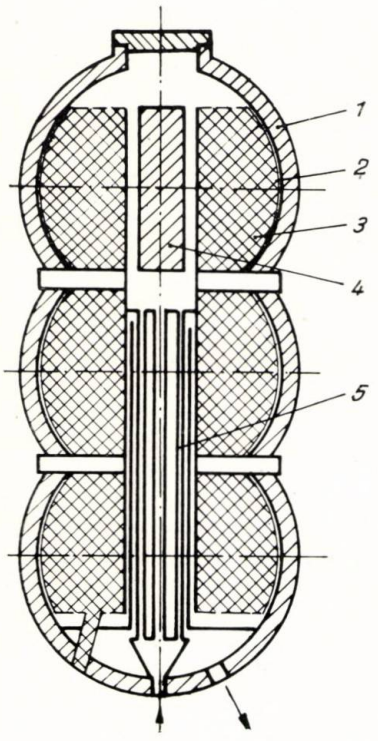


Fig. 11. Reactor trisferic:
1 — manta de înaltă presiune; *2* — interior; *3* — catalizator; *4* — încălzitor de pornire; *5* — schimbător de căldură longitudinal.

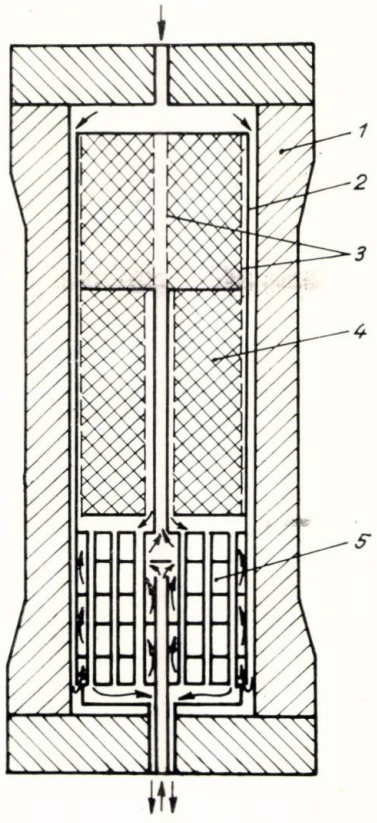


Fig. 12. Reactor radial:
1 — manta de înaltă presiune; *2* — interior; *3* — placă perforată; *4* — catalizator; *5* — schimbător de căldură inferior.

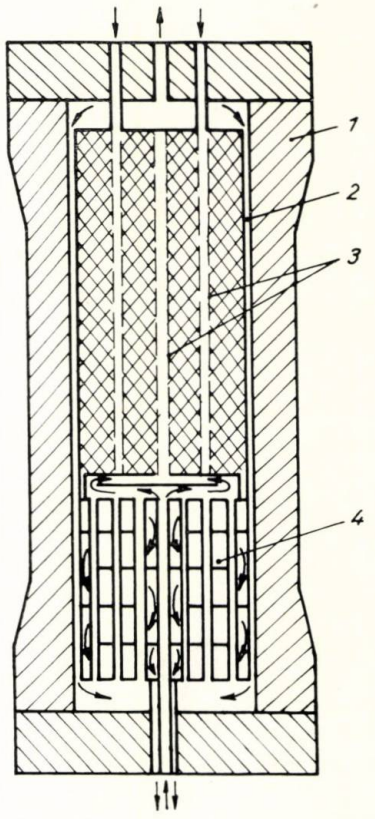


Fig. 13. Reactor radial:
1 — manta de înaltă presiune; *2* — interior; *3* — tub perforat; *4* — schimbător de căldură.

O construcție similară are și ultimul reactor de sinteză conceput în R.S.C., cu deosebirea că repartizarea gazului rece se realizează cu ajutorul unui dispozitiv tip cutie care permite, de asemenea, evacuarea catalizatorului la partea inferioară a reactorului.

Aplicarea ultimelor două tipuri de distribuitoare are ca rezultat reducerea pierderilor de presiune în reactor.

Reactorul Kellogg [10] este tot un reactor axial cu răcire directă, lucrînd în condiții îmbunătățite pentru transferul termic.

O variantă modificată a reactorului I.C.I. [11] este reprezentată în figura 9. Reactorul este indicat pentru capacități ridicate pînă la 3 000 t amoniac pe zi. Diferența față de tipul precedent constă în faptul că gazele se introduc simultan la ambele extremități ale reactorului și părăsesc stratul de catalizator la mijloc. Această modificare are ca urmare o reducere substanțială a pierderilor de presiune.

3. Reactor cu răcire combinată

Aceste reactoare încearcă să folosească atît avantajele celor cu răcire directă, cît și a celor cu răcire indirectă. Este indicat ca primele straturi să funcționeze în condiții adiabatice, iar ultimul, în condiții izoterme. Aceasta pentru faptul că menținerea temperaturii optime este cu atît mai importantă, cu cît concentrația de amoniac este mai ridicată, celelalte condiții rămînînd neschimbate. Un reprezentant al acestui tip de reactoare [9] este redat în figura 10.

În această categorie de reactoare intră și reactorul HENNEL și FAUSER-MONTECATINI, discutate anterior.

4. Reactoare radiale

Reactoarele radiale au apărut recent în industria amoniacului, răspunzînd la necesitățile de realizare a unor instalații cu capacitate ridicată.

Reactoarele axiale, pe lîngă avantajele arătate, au dezavantajul că nu pot fi folosite totdeauna la capacități ridicate. Acest lucru se datorește faptului că, deoarece diametrul reactoarelor este limitat de rezistența materialelor de construcție, capacitatea de producție poate fi mărită sau prin mărirea încărcării specifice, sau prin mărirea lungimii straturilor de catalizatori, ambele ducînd la pierderi de presiune exagerat de mari.

Pe de altă parte, reactoarele axiale nu permit folosirea catalizatorului cu diametru mic, fapt care ar duce la mărirea eficacității acestuia, din cauză că ar avea ca urmare creșterea exagerată a pierderilor de presiune.

Inconvenientele prezentate au fost înlăturate prin folosirea reactoarelor radiale, situație în care gazul străbate o grosime mult mai mică a catalizatorului, rezultînd o pierdere de presiune mult mai redusă.

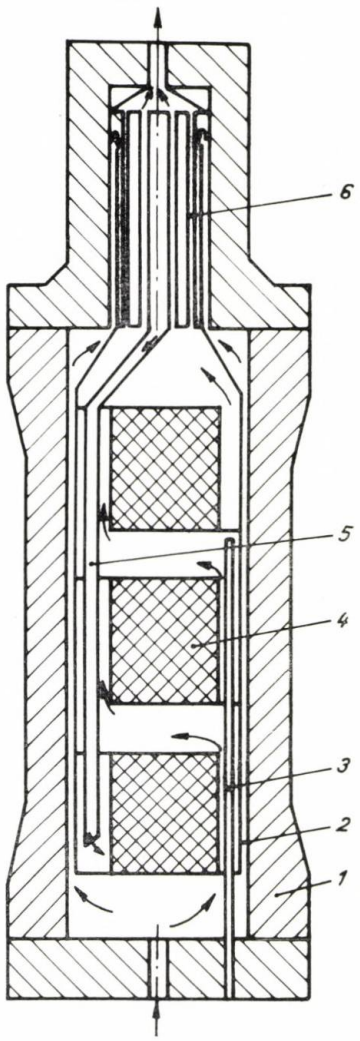


Fig. 14. Reactor radial orizontal:
1 — manta de înaltă presiune; *2* — interior; *3* — tub pentru gaz rece; *4* — catalizator; *5* — tub pentru gaz preîncălzit; *6* — schimbător de căldură.

a) *Reactoare radiale sferice*

Din punct de vedere al solicitărilor mecanice, consumului de material etc., reactoarele sferice sînt cele mai avantajoase. Din cauza dificultăţilor de montaj şi a repartizării uniforme a gazului pe înălţimea catalizatorului aceste reactoare nu s-au generalizat. În figura 11 este dată schema de principiu a unui reactor trisferic [12], încercat într-o instalaţie-pilot.

b) *Reactoare radiale cilindrice*

Pot fi construite în două variante: orizontale şi verticale. Mai răspîndit este tipul vertical, cel orizontal realizîndu-se foarte recent [13].

La rîndul lor, reactoarele radiale verticale pot fi construite în mai multe variante, dintre care două [14] sînt prezentate în figurile 12, 13.

În figura 12 este redat un reactor radial cu straturile suprapuse. Temperatura la intrare în primul strat de catalizator se menţine prin insuflare de gaz rece între tuburile schimbătorului de căldură inferior. Temperatura la intrare în stratul al doilea de catalizator se reglează prin insuflare de gaz rece.

În figura 13 este redat un reactor radial cu straturi concentrice. Ridică probleme dificile legate de repartizarea uniformă a gazului de răcire între cele două straturi.

În cazul acestor tipuri de reactoare, problema majoră constă în realizarea repartiţiei uniforme a gazului peste catalizator. Acest lucru se realizează prin folosirea unor mantale perforate, în aşa fel dimensionate, încît pierderea de presiune pe înălţimea porţiunii cilindrice dintre mantaua interioară şi stratul de catalizator să fie neglijabilă faţă de cea din orificiile mantalei.

Reactorul radial orizontal este cel mai nou tip de reactor de sinteză, avînd şi cea mai mare capacitate instalată pînă în prezent, de 1700 t amoniac pe zi. Construcţia orizontală permite o instalare mai uşoară, simplificînd mult construcţia metalică aferentă. Schimbătorul de căldură montat la una dintre extremităţile reactorului poate fi desfăcut uşor, prin intermediul unui capac. Interiorul reactorului poate fi scos împreună cu catalizatorul pe cărucioare mobile.

Introducerea şi scoaterea catalizatorului are loc în afara reactorului. Reactorul [15] este redat schematic în figura 14. Gazul rece se introduce la o extremitate a reactorului, curge apoi între manta şi interior, introducîndu-se în spaţiul dintre ţevile schimbătorului de căldură. Gazul preîncălzit prin intermediul unui tub ajunge la primul strat de catalizator pe care-l străbate de sus în jos. La ieşire din primul strat, se introduce gaz rece pentru reglarea temperaturii. După ultimul strat de catalizator, gazul ajunge în ţevile schimbătorului de căldură, se răceşte pe seama gazului proaspăt şi părăseşte reactorul.

Prototipul reactorului a dat rezultate bune şi, probabil, se va extinde, mai ales pentru capacităţile foarte mari.

Din cele enumerate, rezultă că domeniul reactoarelor de sinteză nu poate fi considerat nici astăzi ca un capitol încheiat al utilajelor chimice. Există o tendinţă pronunţată de a îmbunătăţi aceste aparate. Aceste tendinţe se referă la mărirea capacităţii de producţie, intensificarea regimului hidrodinamic şi termic, optimizarea parametrilor de exploatare.

Bibliografie

1. Fodor L. Rev. Chim.: sub tipar.
2. Kordorf B. A., Hochdrucktechnik in der Chemie V. E. B. Verlag Technik Berlin.
3. Baumann M., Mişek T., Chem. Prezem 1958, nr. 8 p. 229.
4. Fodor, L., Chim. Ind. Gen. Chim. **104**, nr. 8, 1971, p. 1002.
5. Hennel, W., Przem. Chem. **37**, nr. 3, 1958, p. 172.
6. Hein, L. B. Chem. Eng. **48**, 1952, p. 412.
7. Sobolevski, I. Brit. Chem. Eng. **12**, nr. 7, 1967, p. 1085.
8. Hinrichts H. Patent Austria nr. 216533.
9. * * * Patent URSS nr. 170917.
10. * * * Patent SUA nr. 548630.
11. * * * Chem Aje India 19 nr. 1, 1968, p. 39.
12. Kubec, J., Saroch, B. Brevet R.S.R. nr. 54905.
13. * * * Nitrogen nr. 75, 1972, p. 33.
14. * * * Nitrogen nr. 31, 1964, p. 40.
15. * * * Chem. Proc. Eng., **52**, nr. 11, 1971 p. 5

Ştefania Zuca, I. Galasiu, D. Găgescu şi Mihaela Onişor

EFECTUL ANODIC LA ELECTROLIZA IGNEE A SISTEMULUI CRIOLIT—ALUMINĂ

Observat pentru prima dată de către R. Bunsen în anul 1854, [1], efectul anodic a fost descris mult mai tîrziu (în 1906) de către Lorenz [2]. El este un fenomen ce are loc la electroliza sărurilor topite şi se caracterizează prin următoarele manifestări uşor de observat:

— creşterea importantă a tensiunii la bornele celulei;

—scăderea bruscă a intensităţii curentului care trece prin celulă pînă la 1/4 din valoarea dinainte de efect;

— apariţia unor scîntei în jurul anodului, însoţite de zgomot;

— creşterea temperaturii topiturii.

La acestea se mai adaugă şi următoarele constatări experimentale mai puţin aparente:

— scăderea umectabilităţii anodului de către electrolit;

—schimbarea compoziţiei gazelor anodice.

Multă vreme acest fenomen a fost considerat ca fiind specific soluţiilor criolitice, dar diverse cercetări au permis să se constate că el se produce întotdeauna la obţinerea magneziului, sodiului, litiului, calciului şi a altor metale uşoare, ca un fenomen rapid cu un caracter mai mult sau mai puţin întîmplător. Spre deosebire de aceasta, la obţinerea aluminiului prin electroliza topiturilor criolit — alumină, efectul anodic apare ca un fenomen de durată ce se produce cu regularitate, ceea ce a dus chiar la folosirea lui ca mijloc de control al regimului de lucru a băii de electroliză. Prin apariţia sa, el semnalează faptul că aproape întreaga cantitate de alumină din baia de electrolit s-a descompus şi permite astfel un control efectiv al regimului de lucru a băii de electroliză şi reglarea lui periodică.

Dar pe lîngă acest aspect pozitiv, efectul anodic influenţează negativ electroliza, prin aceea că creşterea de tensiune de care este însoţit (de la 4—5V la 30—40 V), duce la distrugerea regimului termic de lucru şi la o creştere a consumului de energie electrică şi de materiale /kg de aluminiu metalic produs. De aceea, este absolut necesar să se limiteze frecvenţa efectului anodic la numărul minim necesar, pentru a controla regimul de lucru al băilor de electroliză.

Fenomenologia efectului este deosebit de complexă, şi cu toată importanţa industrială şi economică a acestui fenomen, cercetările întreprinse pînă în prezent nu au putut nici pe departe aborda şi elucida totalitatea factorilor care-l condiţionează. Pentru a ilustra această complexitate, se vor enumera aceşti factori fără a avea deloc pretenţia de a epuiza subiectul. Astfel, fenomenologia efectului anodic la electroliza topiturilor criolit-alumină depinde de: compoziţia electrolitului, condiţiile de alimentare ale celulei, de natura, forma şi dimensiunile anozilor, de vibraţiile lor mecanice, de temperatură, de istoria electrodului, de starea sa superficială, de distribuţia locală a curentului şi a temperaturii, de compoziţia şi starea de electrizare a gazelor anodice, de condiţiile de degajare a gazelor de la anod, etc.

În prezent, este unanim admis faptul, că producerea efectului anodic în topiturile criolit-alumină este condiţionată de absenţa ionilor de oxigen din topitura din imediata vecinătate a anodului [3, 4]. Deoarece rezultatul final al electrolizei topiturilor de criolit-alumină este descompunerea aluminei, în mod firesc, în timpul electrolizei scade conţinutul de Al_2O_3 din baia de electroliză. Este astfel posibil să se atingă, la un moment dat, un conţinut critic de Al_2O_3 la care potenţialul de descompunere să fie acelaşi cu potenţialul de descompunere al criolitului, astfel că la anod începe să se degaje fluorul în locul oxigenului [5]. O dată cu apariţia fluorului la anod, se pot produce reacţii ale acestuia fie cu gazele anodice, fie cu suprafaţa anodului, ceea ce poate provoca unele schimbări în energia interfacială electrod — topitură. Schimbarea stării suprafeţei anodului poate condiţiona o scădere rapidă a umectabilităţii electrodului şi, prin aceasta, apariţia efectului anodic, în urma formării unui strat de gaz rău conducător de electricitate între anod şi electrolit.

Actualmente, în literatura de specialitate se manifestă două tendinţe principale în explicarea originii efectului anodic. Una este bazată pe variaţia umectabilităţii anodului [6—10], cealaltă pe variaţia compoziţiei gazelor anodice [11—14].

Efectul anodic se produce ori de cîte ori densitatea anodică de curent este mai ridicată decît aşanumita densitate critică de curent:

$$D_{cr} = \frac{I_{cr}}{S_{anod}} \text{ A/cm}^2 \qquad (1)$$

Cu cît este mai ridicată densitatea critică de curent, cu atît este mai mică probabilitatea producerii efectului anodic, şi invers. Valoarea densităţii critice de curent şi, prin urmare, probabilitatea de producere a efectului anodic depinde, în primul rînd, de natura electrolitului topit. De aceea, autorii şi-au propus un studiu de laborator privind modul în care compoziţia electrolitului cuvelor industriale de

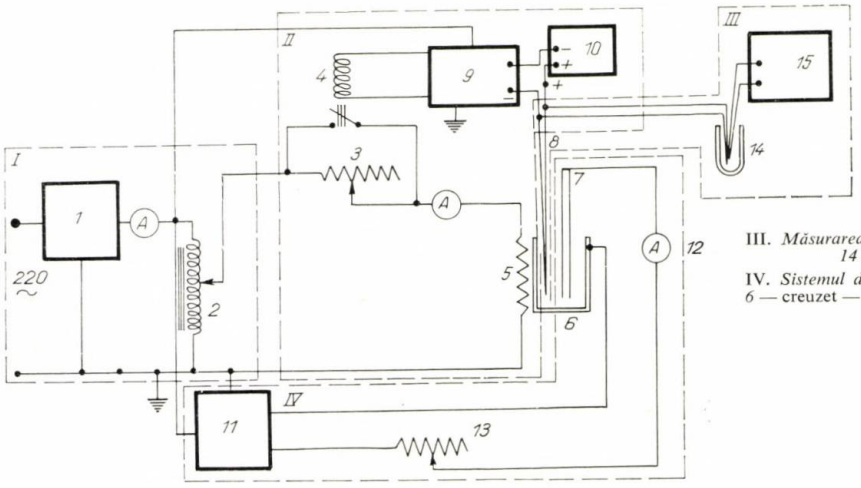


Fig. 1. Schema montajului experimental pentru determinarea densității critice de curent

I. *Alimentarea stabilizată :*
1 — stabilizator SKVA; *2* — autotransformator reglabil;

II. *Sistem automat de reglare a temperaturii :*
3 — rezistență reglabilă 4 Ω — 20 A; *4* — releu electromagnetic; *5* — rezistență de încălzire a cuptorui; *8* — termocuplu; *9* — amplificator; *10* — sursă de tensiune de referință;

III. *Măsurarea temperaturii :*
14 — vas Dewar; *15* — compensator Q T K

IV. *Sistemul de electroliză :*
6 — creuzet — catod; *7* — anod; *11* — redresor reglabil; *12* — ampermetru; *13* — rezistență reglabilă.

fabricare a aluminiului influențează producerea efectului anodic, cu scopul de a stabili compozițiile optime pentru care probabilitatea de apariție a lui este minimă. Știut fiind că electrolitul de bază pentru obținerea electrolitică a aluminiului constă dintr-un amestec AlF_3 — NaF — Al_2O_3, autorii și-au propus să urmărească, în primul rînd, modul în care densitatea critică de curent depinde de concentrația de Al_2O_3 din topitură și de raportul dintre concentrațiile celorlalți doi constituenți AlF_3 și NaF, așa-numitul raport criolitic, NaF/AlF_3, al băii de electroliză. De asemenea, s-a urmărit și influența diferitelor adaosuri: CaF_2, LiF, SiO_2, Fe_2O_3 asupra densității critice de curent.

Partea experimentală

La efectuarea acestui studiu au fost folosite substanțe tehnice de compoziția indicată în tabela 1.

Întrucît substanțele folosite, au în general, un conținut redus de umiditate: 0,1—0,2% H_2O, s-a considerat că nu este necesară operația de uscare decît pentru NaF care are o umiditate de 0,8%. Acest din urmă material a fost uscat în cuptor electric, timp de 5 ore, la 600°C.

Omogenizarea amestecurilor s-a făcut prin mojarare și topire în creuzet de grafit. Pentru a evita pierderile prin volatilizare, care se accentuează la expunere prelungită la temperatură ridicată, creuzetul cu amestec s-a introdus în cuptorul în prealabil încălzit la 950°C.

Schema montajului experimental pentru determinarea densității critice de curent este prezentată în figura 1. Cuptorul și celula de electroliză sînt prezentate în figura 2. Cuptorul utilizat a fost un cuptor vertical cu rezistență de Kanthal, bine izolat termic, capabil să lucreze pînă la temperatura de 1 200°C. Pentru a asigura un gradient de temperatură cît mai scăzut de-a lungul cuptorului, elementul de încălzire a fost secționat în trei tronsoane (capete și mijloc) alimentate separat cu puteri corespunzătoare pierderilor de căldură în regiunea respectivă. Alimentarea cuptorului s-a făcut de la rețeaua de 220 V, prin intermediul unui stabilizator și a unui autotransformator reglabil. Sistemul stabilizator — autotransformator a permis reglarea unei puteri de pînă la 5 kVA. Temperatura cuptorului a fost menținută constantă, cu o precizie mai bună de ± 0,5°C, cu ajutorul unui regulator automat de temperatură. Temperatura s-a măsurat cu ajutorul unui termocuplu Pt-Pt Rh cufundat direct în sarea topită. Forța electromotoare a termocuplului a fost măsurată prin compensare.

Circuitul de alimentare al celulei constă dintr-un redresor cu seleniu de 24 V și 20 A a cărui tensiune

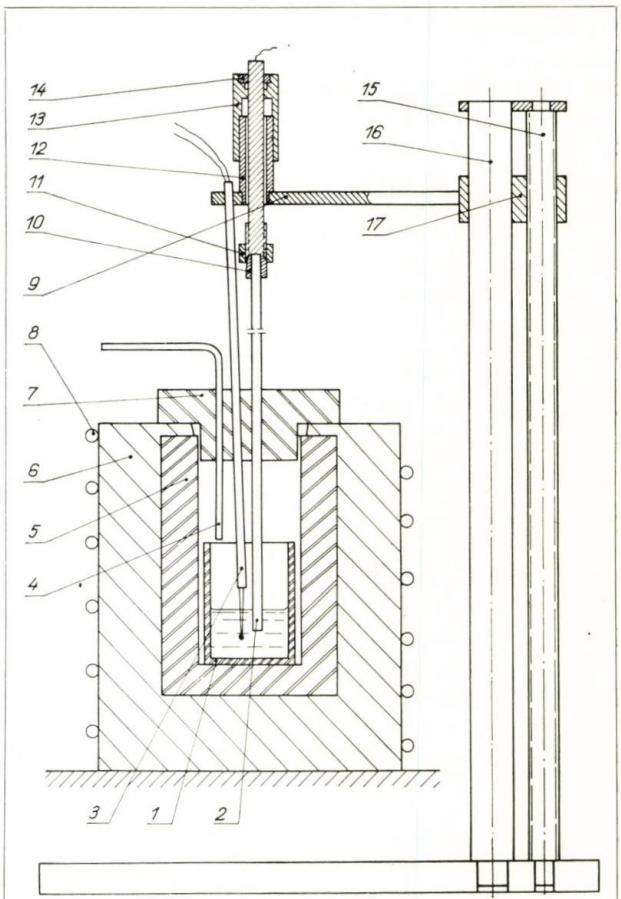


Fig. 2. Cuptorul și celula de electroliză :
1 — creuzet — catod; *2* — anod; *3* — termocuplu Pt — Pt—Rh; *4* — conductă argon; *5* — mufă ceramică cu rezistență de încălzire; *6* — izolație termică; *7* — capac ceramic; *8* — serpentină de răcire; *9* — placă portanod; *10* — portanod cu mandrină; *11* — piuliță strîngere; *12* — șurub; *13* — piuliță de deplasare fină; *14* — opritor; *15* — șurub de deplasare grosieră; *16* — coloană de ghidare; *17* — glisieră.

se regla în trepte. Intensitatea curentului de electroliză a fost măsurată cu un ampermetru de clasă 0,5.

Celula de electroliză constă dintr-un creuzet de grafit cu o capacitate de aproximativ 300 cm^3, care slujește drept catod. Legătura la sursa de curent este asigurată printr-o bandă de Kanthal, bine înfășurată la unul din capete pe creuzetul de grafit. Anodul celulei constă dintr-o bară de grafit spectral, cu un diametru de 8 mm, fixată la capătul superior într-un dispozitiv cu șurub micrometric, care permite deplasarea pe verticală, cu o precizie mai bună de $\pm$ 0,05 mm. Acest dispozitiv asigură un control riguros al adîncimii de scufundare a anodului. În acest scop, între anodul scos din electrolit și catod, s-a impus o diferență de potențial de 0,5 V. Anodul a fost apoi coborît, pînă cînd prin circuit începe să treacă un curent slab, ceea ce indică atingerea suprafeței topiturii, prin intermediul căreia s-a închis circuitul. Din acel moment i se dă șurubului micrometric un avans total corespunzător unui număr întreg de ture, variabil de la caz la caz după mărimea suprafeței dorite. O dată anodul cufundat la adîncimea dorită, curentul se crește în trepte prin circuit. În apropierea intensității la care se așteaptă efectul anodic, curentul este menținut constant, timp de 45—60 s pe fiecare treaptă.

Apariția efectului anodic se observă prin scăderea bruscă a intensității curentului, așa cum se vede în figura 3 (curba 1). Valoarea maximă definește intensitatea critică de curent. Densitatea critică de curent la care apare efectul anodic se calculează din valoarea intensității critice de curent și suprafața de contact anod — electrolit, după relația (1). Pentru ieșirea din efect anodic, se micșorează treptat tensiunea la bornele celulei. După cum se vede în figura 3 (curba 2) punctul de ieșire din efect anodic (B) nu mai corespunde cu cel de intrare în efect anodic (A), din cauza condițiilor diferite de lucru ale anodului. Înainte de a efectua o nouă determinare, se așteaptă cîteva minute fără electroliză, pentru ca anodul să intre în regim normal de lucru.

Fiecare punct de densitate critică reprezintă o medie a 8—10 determinări, pentru care dispersia nu a fost mai mare de 5%.

Datorită faptului că în timpul electrolizei anozii se consumă (micșorîndu-și suprafața), ceea ce poate duce la valori eronate ale densității critice de curent, aceștia au fost schimbați după fiecare determinare. Pentru a evita oxidarea părților de cărbune din instalație, experimentările s-au făcut în atmosferă inertă (argon). În acest scop, cuptorul a fost închis în partea superioară cu un capac prin care s-au practicat orificii pentru trecerea anodului de cărbune, conexiunii catodice, termocuplului și țevii de aducere a argonului.

Rezultate și discuții

Influența concentrației de Al_2O_3 asupra densității critice de curent în electrolitul cuvelor industriale.

Pentru a studia influența concentrației aluminei asupra densității critice de curent, s-a ales ca electrolit de bază electrolitul cu o compoziție cît mai apropiată de cea a băilor industriale și anume, elec-

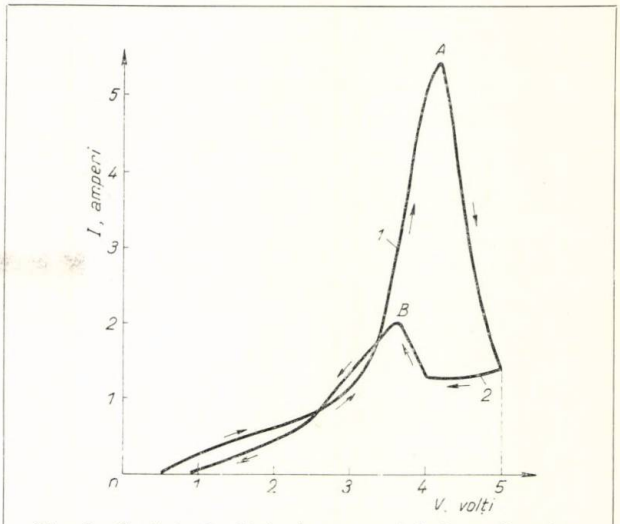


Fig. 3. Curbele I—V la intrarea și ieșirea din efect anodic.

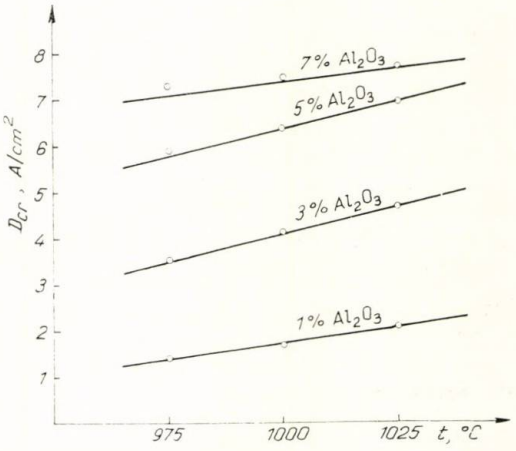


Fig. 4. Variația D_{cr} cu temperatura în electrolitul cu R.C. = 27 și 5% CaF_2 la diverse concentrații de Al_2O_3

trolitul de raport criolitic (NaF/AlF_3) egal cu 2,7 și un adaos de 5% CaF_2. Rezultatele experimentale privind dependența densității critice de curent de conținutul în Al_2O_3 și de temperatură sînt consemnate în figurile 4 și 5. După cum se vede în figura 4, densitatea critică de curent crește liniar cu temperatura, pentru toate amestecurile studiate. Efectul este cu atît mai marcant, cu cît concentrația de Al_2O_3 din amestec este mai mică. Pe cînd la un conținut de 1% alumină densitatea critică de curent crește în intervalul 975—1025°C cu 50%, în amestecurile cu 7% Al_2O_3 această creștere este de numai 12%. Această comportare își găsește explicația, dacă se admite că la concentrații mici de alumină difuziunea (care asigură aportul ionilor de oxigen la anod) are un rol mai important decît la concentrații mari.

Așa cum rezultă din figura 5, unde sînt reprezentate izotermele de densitate critică de curent în funcție de conținutul de alumină, creșterea acestuia din urmă duce la o creștere rapidă a densității critice de curent, adică scade probabilitatea producerii efectului anodic. Se regăsește, deci, comportarea semnalată deja în literatura de specialitate. Deoarece în băile industriale de electroliză, în mod uzual, den-

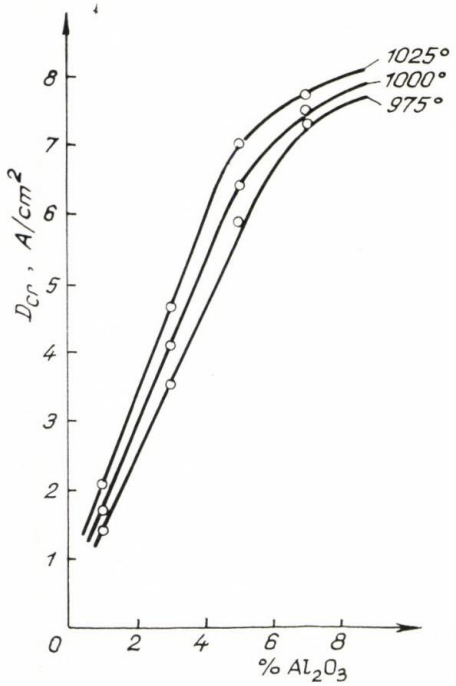


Fig. 5. Izotermele D_{cr} în funcție de conținutul în Al_2O_3 în electrolitul cu R.C. = 2,7 și 5% CaF_2.

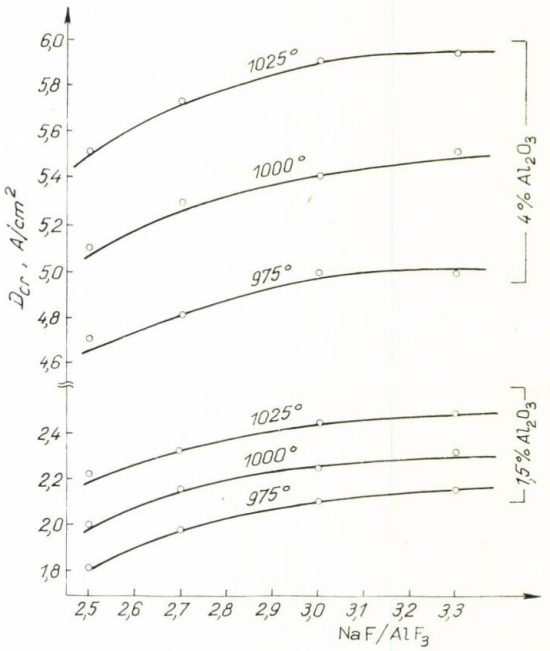


Fig. 6. Izotermele densității critice de curent în funcție de raportul criolitic în electrolitul cu 1,5% Al_2O_3 și 4% Al_2O_3.

sitatea de curent anodic este cuprinsă între 0,7—1,2 A/cm², din datele ilustrate în figura 5 se poate trage concluzia că în aceste condiții efectul anodic trebuie să apară la concentrații de Al_2O_3 sub 1%. În figura 5, la concentrații mari de alumină se observă un efect de saturare, care se datorește, probabil, unei proaste solubilități a aluminei în electrolit.

Influența raportului criolitic asupra densității critice de curent în electrolitul industrial.

Pentru determinările de la acest punct ca și pentru cele de la punctele următoare, experimentările s-au efectuat în paralel, în topituri cu un conținut de 1,5% Al_2O_3 și 4% Al_2O_3. Concentrația de 1,5 Al_2O_3 reprezintă concentrația în alumină, la care, în condițiile exploatării cuvelor industriale, apare efectul anodic. Concentrația de 4% Al_2O_3 reprezintă concentrația în alumină a unei cuve care se află între două alimentări. Cu alte cuvinte, am ales o concentrație în alumină a unei cuve în preajma efectului anodic și a unei cuve care funcționează în regim de electroliză normală, pentru a vedea dacă între aceste două compoziții fenomenul apariției efectului anodic este similar sau nu. Influența raportului criolitic s-a urmărit în topiturile care conțin NaF și AlF_3 în raporturi egale cu: 2,5; 2,7; 3,0; 3,3; deci, în topituri care conțin un exces de AlF_3 (acide), în topituri în care NaF și AlF_3 se găsesc în concentrațiile corespunzătoare criolitului și topituri alcaline caracterizate printr-un exces de NaF.

Rezultatele experimentale privind dependența densității critice de raportul criolitic și temperatură sînt reprezentate în figura 6. Densitatea critică de curent crește slab cu raportul criolitic (15% cînd R.C. crește de la 2,5 la 3,3). Mărirea adaosului de Al_2O_3 de la 1,5% la 4% face să scadă și mai mult influența raportului criolitic asupra densității critice de curent.

Figura 6 sugerează o concluzie interesantă: în condiții normale de electroliză, cînd densitatea anodică de curent este așa cum s-a mai amintit 0,7—1,2 A/cm², densitatea critică de curent se situează deasupra acestor valori pe tot intervalul de temperatură (975°—1025°C), atunci cînd raportul criolitic variază de la 2,5 la 3,3. Urmează că în aceste condiții probabilitatea de apariție a efectului anodic este nulă, numai dacă concentrația în Al_2O_3 nu scade sub 1,5%.

Este interesant de remarcat faptul că influența pozitivă pe care o exercită adaosurile de NaF asupra densității critice de curent se poate explica, dacă

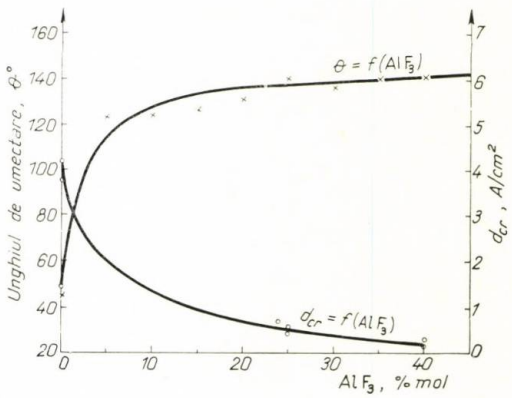


Fig. 7. Dependența densității critice de curent D_{cr}, și a unghiului de umectare ϴ de conținutul în AlF_3 în sistemul NaF—AlF_3 la 1000°C.

se ţine seama că NaF este o substanţă superficial activă care scade tensiunea superficială a topiturii la interfaţa cu faza solidă. Ca urmare, pe măsură ce creşte concentraţia sa în topitură, se ameliorează şi proprietăţile acesteia de a umecta suprafaţa anodului. În figura 7 este reprezentată variaţia densităţii critice de curent şi a unghiului de umectare pe cărbune, în funcţie de conţinutul în AlF_3, pentru sistemul NaF—AlF_3 la 1000°C. Aşa cum se vede din această figură, densitatea critică de curent variază cu conţinutul de NaF superficial activă din topitură, după o lege opusă aceleia după care variază unghiul de umectare. O evoluţie similară există şi în sistemul Na_3AlF_6—Al_2O_3 (fig. 8), în care Al_2O_3 constituie substanţa superficial activă care micşorează tensiunea superficială a criolitului topit la interfaţa cu grafitul. Se consideră că efectul favorabil pe care îl are creşterea temperaturii asupra densităţii critice de curent poate fi explicat printr-o creştere a umectabilităţii. O dată cu creşterea temperaturii are loc o creştere a fluidităţii topiturii şi ca urmare, se ameliorează umectabilitatea anodului de către faza lichidă.

Din punct de vedere al densităţii critice de curent, amestecurile optime sînt cele de raport criolitic superior. Se ştie însă că, pentru a evita, în procesul de electroliză, descărcarea la catod a ionilor de sodiu, este necesar ca în electrolit să existe un exces de fluorură de aluminiu în comparaţie cu raportul molecular 3 NaF/AlF_3 existent în criolit. Aceasta este cauza pentru care în determinările efectuate în continuare s-a ales ca raport criolitic optim R.C. = = 2,7.

Influenţa adaosului de fluorură de calciu asupra densităţii critice de curent în electrolitul cuvelor industriale

Rezultatele experimentale au arătat că introducerea cationului Ca^{2+} în topitură influenţează puternic densitatea critică de curent producîndu-se o importantă descreştere a valorilor D_{cr}, atunci cînd concentraţia în CaF_2 creşte (fig. 9). Aşa cum rezultă din figura 9, efectul este mai puternic în topiturile cu un conţinut mai mic de Al_2O_3.

Deoarece CaF_2 face parte din grupa substanţelor superficial inactive [15], dată fiind corelaţia dintre umectabilitate şi densitatea critică de curent, evoluţia semnalată în figura 9 este explicabilă. Rezultă deci că probabilitatea producerii efectului anodic creşte atunci cînd concentraţia fluorurii de calciu din amestec creşte şi că, din acest punct, de vedere, CaF_2 este un adaos nedorit în cuvele de electroliză. Ţinînd seama, însă, că în cuvele industriale fluorura de calciu este introdusă o dată cu materiile prime (ca impuritate), concentraţia ei atingînd 4—6%, după intrarea în regim de funcţionare normală a cuvelor limitate se poate preciza că nu este de dorit creşterea concentraţiei peste limitele în care ea se acumulează în mod natural. Prezenţa ei în aceste limite are avantajul că scade temperatura de topire a electrolitului şi măreşte tensiunea superficială între topitură şi metal, permiţînd o mai bună separare a acestora.

Influenţa adaosurilor de LiF *asupra densităţii critice de curent în electrolitul cuvelor industriale*

În ultimii ani, aşa cum rezultă din literatura de specialitate [16, 17] s-a acordat un interes deosebit încercărilor de ameliorare a proprietăţilor fizico-chimice ale electrolitului de bază prin adaosuri de săruri care pot influenţa pozitiv temperatura de topire şi conductibilitatea sa electrică, cei doi factori de care depinde, în final, creşterea randamentului de curent al procesului electrochimic. Temperatura de topire relativ scăzută, densitatea mică a fluorurii de litiu şi, îndeosebi, conductibilitatea electrică foarte ridicată aici, au atras atenţia cercetătorilor asupra acestei sări, în scopul utilizării ei ca unul din componentele cuvei de electroliză.

Cercetările făcute în laborator au arătat că adaosurile de LiF în topiturile criolit - alumină măresc

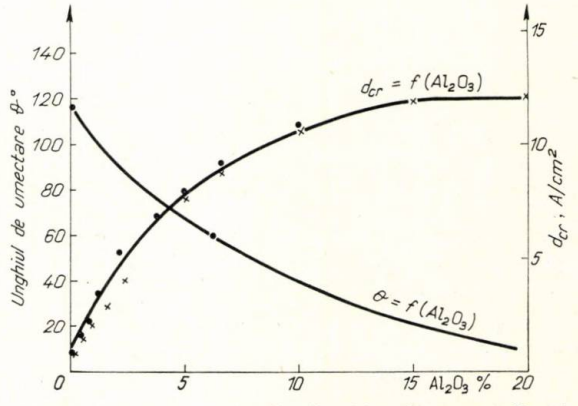


Fig. 8. Dependenţa densităţii critice de curent D_{cr} şi a unghiului de umectare θ de conţinutul în Al_2O_3 în sistemul Na_3AlF_6 — Al_2O_3 la 1000°C.

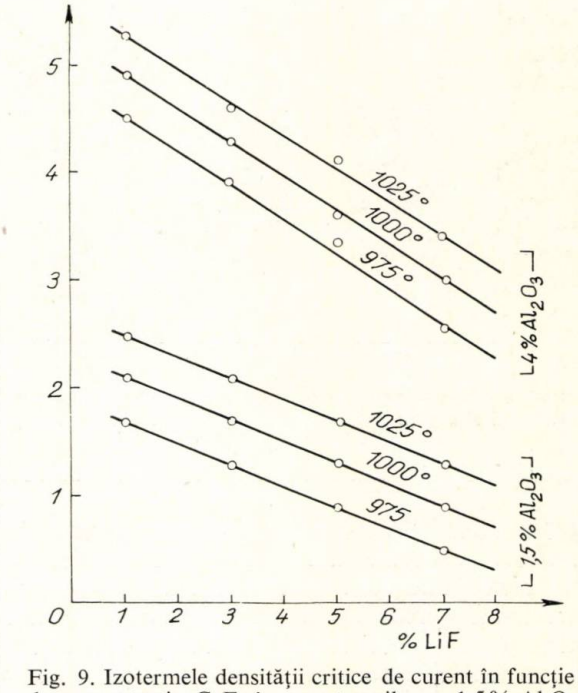


Fig. 9. Izotermele densităţii critice de curent în funcţie de concentraţia CaF_2 în amestecurile cu 1,5% Al_2O_3 şi 4% Al_2O_3.

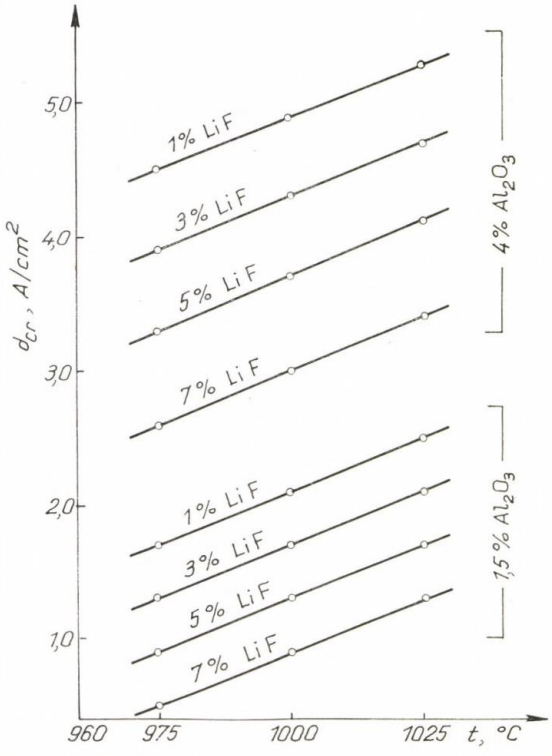


Fig. 10. Variația D_{er} cu temperatura în electrolitul cu 5% CaF_2, 1,5% Al_2O_3 sau 4% Al_2O_3 și diverse adaosuri de LiF.

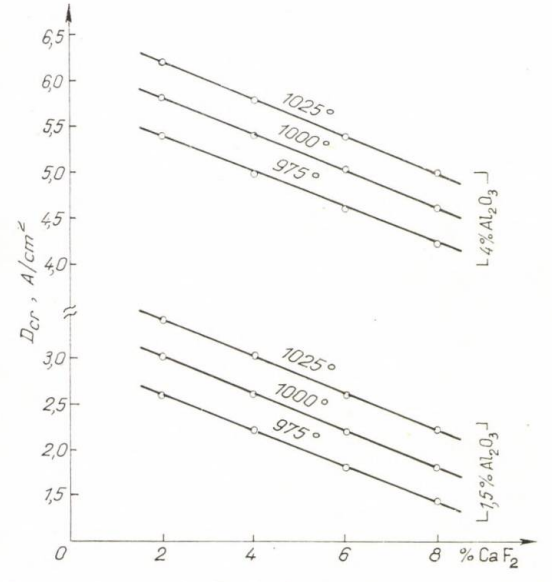


Fig. 11. Izotermele D_{er} în funcție de concentrația de LiF din electrolitul cu 5% CaF_2 și 1,5% Al_2O_3 sau 5% CaF_2 și 4% Al_2O_3.

sensibil conductibilitatea electrică a acestora și le micșorează viscozitatea, avînd astfel un efect favorabil asupra randamentului energetic. S-a pus problema determinării modului în care influențează aceste adaosuri densitatea critică de curent, întrucît nu s-au găsit în literatura de specialitate astfel de determinări.

Din figurile 10 și 11, care sintetizează rezultatele experimentale, rezultă imediat puternica influență negativă pe care LiF o are asupra densității critice de curent. Se regăsesc, o dată în plus, concluziile de la punctele precedente: cu cît densitatea critică de curent este mai mică, cu atît este mai puternic afectată de diversele adaosuri, efect parțial compensat de creșterea temperaturii.

Este foarte greu de interpretat efectul puternic negativ pe care-l are fluorura de litiu asupra densității critice de curent, dacă se ține seama de indicațiile din literatură [6], după care adaosurile de LiF schimbă foarte puțin unghiul de umectare al criolitei. Aceste rezultate sînt eronate și problema influenței LiF asupra umectabilității topiturilor de criolit -alumină ar trebui restudiată. Această afirmație se bazează pe faptul că tensiunea superficială a topiturilor de fluorură de litiu este foarte ridicată [18], și anume $\sigma_{900°}^{LiF} = 255$ dyne/cm, în comparație cu valorile pentru topitorile criolit-alumină [19] unde $\sigma_{1030°} = 114{,}6$ dyne/cm. Prin urmare este normal, ca adaosurile de LiF să crească tensiunea superficială a amestecului criolit-alumină, ceea ce duce la o scădere a unghiului de contact al topiturii. În consecință, se consideră că scăderea pronunțată a densității critice de curent, în prezența adaosurilor de fluorură de litiu, este determinată de o scădere a umectabilității topiturii în prezența acestor adaosuri. Este singura explicație posibilă, dacă se ține seama de faptul că prezența fluorurii de litiu în electrolitul de bază nu duce la schimbări structurale în urma unor reacții chimice, ceea ce ar putea explica, la rîndul său, variația densității critice de curent. Lipsa reacțiilor chimice în aceste amestecuri este confirmată de rezultatele de densitate, viscozitate și conductibilitate electrică, obținute în laborator.

În concluzie, este de remarcat faptul că în prezența adaosurilor de LiF, probabilitatea de apariție

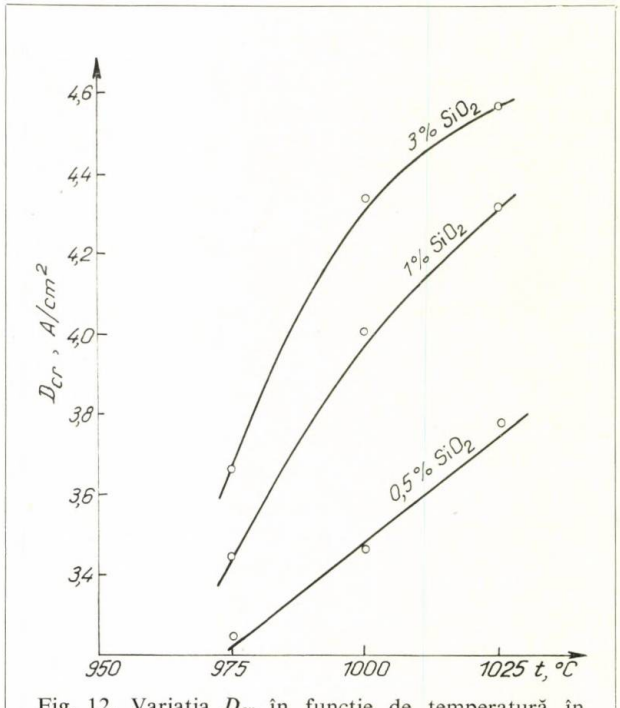


Fig. 12. Variația D_{er} în funcție de temperatură în electrolitul de 5% CaF_2, 1,5% Al_2O_3 și diferite adaosuri de SiO_2.

Tabela 1

BULETINUL DE ANALIZĂ AL MATERIILOR PRIME UTILIZATE

Materia primă	Al	Na	F	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Ca	C	H_2O	SO_4	P.C.
Criolit sintetic (Italia)	13,25	32,49	53,79	0,18	0,245	0,07	—	—	0,12	—	—
Fluorură de aluminiu tehnică (Franța)	32,47	Na_2O 0,12	64,68	—	0,097	0,011	0,18	—	0,20	—	—
Fluorură de sodiu tehnică (Năvodari) Înainte de calcinare	—	54,32	44,33	—	0,455	0,009	—	—	0,80	—	—
După calcinare	—	54,73	44,33	—	0,465	0,02	—	—	0,27	—	—
Fluorură de calciu tehnică (import)	—	—	44,62	—	0,438	0,121	49,5	—	0,165	—	—
Alumină — Oradea	—	Na_2O	—	96,45	0,035	0,0318	—	—	0,255	—	0,43

a efectului anodic crește foarte mult și, ca urmare, în exploatarea industrială a cuvelor de electroliză numărul efectelor anodice poate crește, ceea ce duce atît la scăderea randamentului de energie, cît și la perturbarea regimului termic de funcționare al cuvelor.

Influența SiO_2 și Fe_2O_3 asupra densității critice de curent în electrolitul cuvelor industriale.

Bioxidul de siliciu și oxidul de fier sînt impuritățile cel mai frecvent întîlnite în electrolitul cuvelor industriale. Prin prezența lor, ele exercită o influență negativă, deoarece participînd la reacții chimice de schimb de tipul:

$$3\ SiO_2 + 4\ Al = 2\ Al_2O_3 + 3\ Si \quad (1)$$

$$Fe_2O_3 + 2\ Al = Al_2O_3 + 2\ Fe \quad (2)$$

impurifică aluminiul metalic de la catod.

În general, pînă în prezent, influența acestor impurități asupra procesului de electroliză a fost studiată foarte puțin. Deoarece în literatura de specialitate nu există date cu privire la influența impurităților de SiO_2 și Fe_2O_3 asupra densității critice de curent, s-a propus să se studieze și acest aspect.

Rezultatele experimentale privind influența adaosurilor de SiO_2 asupra densității critice de curent sînt consemnate în figurile 12 și 13. Încercările de a merge la concentrații mai ridicate de SiO_2 au fost nereușite, viscozitatea topiturii crescînd foarte mult cu concentrația de SiO_2 și nu a fost posibil să se obțină suprafețe reproductibile la cufundarea anodului în topitură. Ca urmare, nu s-au obținut rezultate reproductibile pentru densitatea critică de curent. În amestecurile cu 4% Al_2O_3 la fel s-au petrecut lucrurile și pentru amestecuri mai sărace în SiO_2, de aceea, datele din figurile 12 și 13 se referă numai la amestecurile cu 1,5% Al_2O_3.

Așa cum se vede în figura 13, adaosul de SiO_2 crește considerabil densitatea critică de curent pentru apariția efectului anodic, comportare explicabilă, dacă se ține seama de reacțiile chimice ce pot avea loc în topitură, în prezența bioxidului de siliciu [20]:

$$3\ SiO_2 + 4\ Na_3AlF_6 = 3\ SiF_4 + 12\ NaF + 2\ Al_2O_3 \quad (3)$$

$$3\ SiO_2 + 4\ AlF_3 = 3\ SiF_4 + 2\ Al_2O_3 \quad (4)$$

Ca și în cazul adaosurilor de Al_2O_3 graficul densitate critică de curent — concentrație indică o variație rapidă a D_{cr} în domeniul concentrațiilor mici de SiO_2, în timp ce spre concentrații mai mari se atinge un oarecare prag de saturare. Paralelismul dintre curbele ilustrate în figurile 5 și 13 confirmă ipoteza că reacțiile din electrolit în prezența SiO_2 au loc după schemele (1, 3 și 4).

Deși SiO_2 provoacă creșterea marcantă a densității critice de curent, această impuritate trebuie, pe cît posibil, să fie înlăturată din materiile prime introduse în topitură. Aceasta din cauză că bioxidul de siliciu exercită o influență deosebit de nefavorabilă asupra tuturor parametrilor fizico-chimici ai

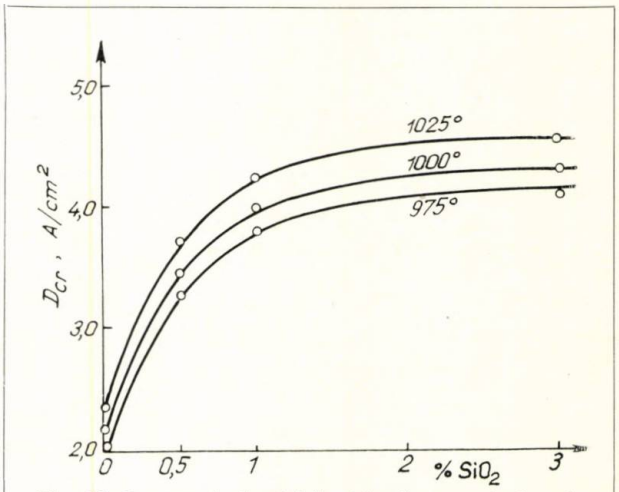


Fig. 13. Izotermele densității critice de curent în funcție de concentrația SiO_2 în electrolitul cu 5% CaF_2 și 1,5% Al_2O_3.

electrolitului. De asemenea, bioxidul de siliciu impurifică și aluminiul din cuvă în urma reacției de schimb (1).

Cu privire la influența Fe_2O_3 asupra densității critice de curent, nu se pot da decît unele informații calitative. Datorită reducerii rapide de Fe_2O_3 în contact cu părțile cărbunoase din instalație, nu s-au putut obține rezultate reproductibile. Practic, s-a constatat că adaosul unei cantități de Fe_2O_3 în electrolit duce imediat la o creștere marcantă a densității critice de curent. În timp, probabil pe măsura reducerii Fe_2O_3, densitatea critică de curent scădea, pentru ca să crească imediat la adăugarea unei noi cantități de Fe_2O_3. Desigur că creșterea densității critice de curent se datorește, în exclusivitate, oxigenului din oxidul de fier.

Ca și în cazul SiO_2, nu se poate vorbi, nici în acest caz, despre o influență pozitivă a adaosurilor de Fe_2O_3. Pe lîngă impurificarea aluminiului metalic în urma reacției (2), oxidul de fier influențează negativ asupra randamentului de curent, datorită reacțiilor de oxido-reducere la care pot participa ionii de fier. Astfel, cationii de fier trivalenți se pot reduce la catod pînă la forma bivalentă, iar aceștia, la rîndul lor, se pot oxida din nou la anod pînă la forma trivalentă. Aceste reacții de oxido-reducere determină un consum suplimentar de curent, deci o scădere a randamentului de curent.

Efectul anodic exercită o puternică influență asupra regimului de funcționare a cuvelor industriale de fabricare a aluminiului. De aceea, cunoașterea parametrilor care îl determină poate aduce economii însemnate de energie electrică.

Bibliografie

1. Bunsen, R. Pogg. Aun. **92**, nr. 2, 1854, p. 251.
2. Lorenz, R., Elektrolyse Geschmelze Salze, Berlin, 1960, p. 111.
3. Thonstad, J. J. Electrochem. Soc. **110**, nr. 6, 1964, p. 955.
4. Fontana, A. și Vinand, R., Electrochim. Acta., **16**, nr. 3, 1971, p. 257 și p. 279.
5. Frejaques, M. Bull sc. Franc. elec., **9**, nr. 4, 1949, p. 654.
6. Beliaev, A. I. și Rapaport, M. V. Electrometallurghia aliuminia, Metalirghizdat Moscova, 1953.
7. Arndt, K. și Probst, H., Z. Elektrochem., **29**, nr. 3, 1923, p. 323.
8. Arndt, K., Z. Elektrochem., **33**, nr. 2, 1927, p. 236.
9. Wartenberg, H. și Wehner, G., Z. Elektrochem., **41**, nr. 4, 1935, p. 448.
10. Spiro, L. C. Letkii metall, **4**, nr. 1, 1956, p. 55.
11. Kudra, O. K. și Turov, P. P. Zhur. fiz. khim., **25**, nr. 3, 1951, p. 391.
12. Guskov, V. M., Metallurg., **10**, nr. 1, 1934, p. 78.
13. Ahmadi, A., Teză, Univ. Paris, 1962.
14. Antipin, L. N. și Vagenin, Electrohimia rasplavlenîh solei, Metallurghizdat, Moscova, 1964.
15. Beliaev, A. I. și Jemcuijina, Letkii metall., **1**, nr. 1962, p. 82.
16. Grjotheim, K., Malinovski, M. și Matiasovski K., J. Metals, **1**, nr. 1, 1969, p. 28.
17. Grjotheim, K. Malinovski, M. și Matiasovski, K., Electrochim. Acta, **15**, nr. 2, 1970, p. 259.
18. Sokolova, I. D. și Voscresenskaia, N. K., Uspechi khim., **7**, nr. 8, 1966, p. 1 186.
19. Elchardus, E. Compt. rend. 206, serie C, 1938, p. 460.
20. Grjotheim, K., Matiasovski, K. și Fellner, P. Revue Roumaine, Chim., **17**, nr. 5, 1972, p. 819.

▲ ▲ ▲

P. Popovici-jr., şi D. Văiteanu

APRECIEREA CAZURILOR DE COROZIUNE SUB SARCINĂ A UTILAJULUI CHIMIC

Controversată din punct de vedere teoretic, dar cu puternice implicaţii practice—mai ales asupra siguranţei în exploatare a utilajelor din industria azotului şi a produselor clorosodice — coroziunea sub sarcină se prezintă în momentul de faţă ca una dintre problemele cele mai dificile ce trebuie rezolvate de către proiectanţii şi constructorii acestor utilaje.

Punînd faţă în faţă acele elemente de teorie, ce sînt unanim recunoscute ca valabile, şi cazul coroziunii sub sarcină (denumită de alţi autori şi „coroziune fisurantă sub sarcină" sau „coroziune sub tensiune") a unui utilaj din industria acidului azotic, se indică unele posibilităţi practice de abordare şi tratare a cazurilor de coroziune sub sarcină, la îndemîna specialiştilor din sectorul mecanic al combinatelor chimice.

I. COROZIUNEA SUB SARCINĂ (CSS)

1. Influenţa straturilor de acoperire şi a defectelor de reţea asupra fenomenului studiat

Dacă în momentul de faţă, se poate afirma că starea materialelor şi formarea de zone concentratoare de eforturi unitare constituie cauze ale CSS, în egală măsură este valabilă ipoteza, conform căreia acest tip de coroziune este determinat, în mod hotărîtor, de electroliţii aflaţi în zonele de concentrare a eforturilor unitare (unde apar microfisuri) şi de diferenţa de potenţial a electrozilor ce iau naştere în aceste zone.

De la început este bine, însă, a se face observaţia că procesele ce duc la declanşarea şi extinderea CSS nu sînt în întregime elucidate teoretic, fenomenul fiind cunoscut din punct de vedere al formelor sale de manifestare, al cauzelor, şi al măsurilor de prevenire, dar fără a se putea determina cu certitudine viteza sa de evoluţie.

Tocmai din aceste motive, literatura de specialitate propune două modele de mecanisme ale CSS: primul, care consideră că la originea fenomenului se află dizolvarea selectivă electrochimică a metalelor la baza microfisurilor [6], iar al doilea care apreciază că fenomenul este provocat de scăderea forţei de legătură dintre atomi, în zona microfisurilor, datorită unor ioni sau molecule specifice [6].

În ambele cazuri, însă, condiţia necesară pentru producerea CSS o constituie apariţia unui strat de acoperire defectuos, la limita fazelor dintre metal şi mediul de atac [1—5].

Este vorba, mai ales, de straturile de acoperire oxidice pasivate, de tipul celor ce se produc la CSS observată la oţelurile Cr—Ni în soluţii de clorură de magneziu, la oţelurile cu Mn şi Cr · Mn, în apă de mare şi la aliajele de titan, în soluţii apoase de halogenuri [6].

Atunci cînd potenţialele metalelor ce formează aliajul supus CSS sînt mult diferite (după seria Beketov), coroziunea are loc, datorită faptului că straturile de acoperire sînt formate, de regulă, din componentele mai nobile ale aliajului; în aceste cazuri, condiţia necesară pentru dezvoltarea CSS constă în atingerea unei anumite concentraţii a metalului mai nobil în stratul de acoperire şi în trecerea selectivă concomitentă a metalului mai puţin nobil, în electrolit.

Stratul de acoperire, format astfel, va determina concentrarea atacului corosiv asupra vîrfurilor microfisurilor în creştere, deoarece aci se limitează dizolvarea metalului.

Dacă, însă, stratul de acoperire nu are o conductilitate electrică suficientă, el nu va putea acţiona ca suprafaţă catodică în procesul electrolitic ce se desfăşoară aici, şi deci nu va fi posibilă furnizarea curentului necesar extinderii rapide în lăţime a microfisurilor.

Deoarece, în acest caz, diferenţa maximă de potenţial se află în zona pereţilor microfisurilor, procesul electrolitic se va deplasa în această zonă, cu condiţia ca agenţii oxidanţi să aibă acces în microfisuri, iar componentele reducătoare să fie îndepărtate; acesta este cazul CSS cu degajare de gaze, bulele de gaz efectuînd operaţia de spălare a microfisurilor de componentele reducătoare (CSS la oţelul Cr—Ni în soluţie de clorură de magneziu, cu degajare de hidrogen) [6].

Rezultă, evident, că premisele CSS stau în aceea ca formarea de suprafeţe noi, în urma deplasării straturilor atomice la suprafaţa materialului, să fie mai rapidă decît refacerea stratului de acoperire în zona respectivă.

Procesele de deplasare a straturilor şi de apariţie a unor defecte de reţea au loc concomitent cu atacul corosiv. De aceea, diferenţa electrochimică de potenţial între vîrfurile microfisurilor şi restul suprafeţei, ce constituie — după cum s-a arătat — o cauză a concentrării atacului corosiv asupra vîrfurilor microfisurilor, ar putea fi explicate prin dizolvarea selectivă a metalelor, în locurile cu defecte de reţea.

Atunci cînd se produc aglomerări de dislocări, în zonele respective ale materialului iau naştere cîmpuri concentratoare de eforturi unitare, care — în cazul unei viteze reduse de deformare — sînt egale şi de sens contrar eforturilor unitare exterioare. Apar, în felul acesta, benzi înguste de alunecare a straturilor cristaline, pe care stratul de acoperire se deteriorează, permiţînd astfel ca dizolvarea selectivă a metalului să se producă şi să avanseze de-a lungul lor [7].

2. Amorsarea fisurilor, propagarea lor și mecanica ruperii, în cazul CSS

Amorsarea fisurilor, chiar și la metalele cu suprafețe ideal de netede, are loc în primul rînd atunci cînd solicitarea mecanică depășește local limita de curgere a materialului respectiv.

Există, însă și unele cazuri cînd fisurarea este inițiată de coroziunea pătrunsă, adică de deteriorarea chimică a stratului de acoperire (oțelurile austenitice Cr—Ni, în prezența ionilor de clor) sau de atacuri la limita grăunților cristalini, care duc la crestarea și deformarea plastică locală (unele aliaje de aluminiu, în prezența ionilor de clor).

Programarea fisurilor, din punct de vedere macroscopic, se poate face fie de-a lungul planului perpendicular pe efortul unitar maxim de tracțiune (tipul I), fie de-a lungul zonei de deformare plastică maximă (tipul II), trecerea de la tipul I la tipul II depinzînd de mărimea zonei plastice (cînd domeniul plastic este mic, apare în special tipul I, ca, de exemplu la aliajele foarte rezistente de Ti—Al și Al—Mg—Zn).

Din punct de vedere microscopic, fisurile cresc transcristalin sau intercristalin, propagarea intercristalină avînd loc aproape exclusiv la limitele grăunților care sînt orientați perpendicular pe direcția forței de tracțiune maximă.

Procesul de fisurare produs de CSS este modelat matematic prin relația (1) — care exprimă valoarea factorului K (intensitatea încărcării) pentru starea de solicitare plană:

$$K^2 = EF_e \text{ [8]} \qquad (1)$$

La vîrful microfisurilor se formează zone plastice, care se extind preferențial către suprafața materialului și mai puțin către centrul său (fig. 1).

În ceea ce privește viteza de extindere a microfisurilor, deși literatura de specialitate propune cîteva relații empirice de calcul, pentru aprecierea inginerească a CSS este de preferat să se ia în considerare datele obținute experimental, redate în tabela 1.

Ruperea datorită CSS poate fi asemănată cu cea datorită fragilizării ce se produce la unele materiale ductile, ea avînd loc perpendicular pe direcția forței de tracțiune rezultante.

Metodele folosite frecvent, pînă nu demult, în vederea determinării susceptibilității materialelor față de CSS, constînd în măsurarea durabilității unor epruvete necrestate, solicitate, imersate într-un agent chimic, s-au dovedit a fi insuficient de precise, datorită vitezei foarte mici cu care începe fisurarea.

De aceea, în prezent, ruperea datorită CSS se studiază pe epruvete în care s-au practicat artificial crestături ascuțite sau fisuri de oboseală; se determină, astfel, vitezele de extindere a fisurilor, în funcție de efortul unitar sau solicitarea locală, existentă la baza fisurii, mărimi semnificative, ce prezintă interes în practică.

Din punct de vedere teoretic, obiecțiunile ridicate împotriva ipotezei ruperii fragile bazată numai pe bilanțul energetic au făcut să se treacă la o tratare atomistică a problemei, în locul celei termodinamice.

Aceasta, deoarece modelele de rupere bazate pe relația lui Griffith:

$$\sigma_e = \left(\frac{E\gamma}{\alpha}\right)^{1/2} \text{ [6]} \qquad (2)$$

(care se deduce termodinamic din bilanțul energetic al unei fisuri elastice, ce se extinde) nu țin cont de faptul că fisurile datorită CSS nu sînt niciodată pur elastice, ci sînt însoțite întotdeauna de o deformare plastică a vîrfurilor fisurilor (γ fiind de fapt o sumă a energiei superficiale și a energiei acumulate ca urmare a deformării plastice).

Un model mult mai apropiat de realitate, pentru ruperea datorită fragilizării produsă prin CSS, este cel atomistic conform căruia rolul principal al agentului chimic constă în micșorarea energiei de legare a atomilor ce alcătuiesc vîrful fisurii.

În figura 2 este reprezentat cazul unui corp solid care conține o fisură și căruia i se aplică o sarcină crescătoare F. Fisura se poate extinde fie instabil, fragil, în lungul planului de scindare C—C, fie lent, prin alunecare, de-a lungul planului de alunecare S—S.

Rezultă că, sub influența agentului chimic, rezistența teoretică la rupere, σ_0, scade atît de mult, încît ruperea prin CSS devine posibilă și se poate produce oricînd; acest fapt se poate interpreta ca o scădere a forțelor de legătură dintre atomii de metal, $A—A_0$, de la vîrful fisurii, sub influența atomilor agentului chimic, B (fig. 2).

Pe baza ipotezelor atomistice, cu privire la procesele ce se desfășoară la vîrful microfisurilor, în cazul CSS, s-a dedus relația pentru efortul unitar σ_f:

$$\sigma_f = \left[\left(\frac{E_a\gamma_o}{\alpha}\right)\frac{\rho}{a_o}\right]^{1/2} \text{ [6]} \qquad (3)$$

Tabela 1

DIFERITE VITEZE DE EXTINDERE A FISURILOR PRODUSE DE CSS, DETERMINATE EXPERIMENTAL [6].

Aliajul	Electrolitul	Viteza de fisurare	Evoluția fisurii
Oțel moale	Soluție NaOH 33% la fierbere (120°C)	4×10^{-6} cm/s	intercristalin
Oțel austentic CrNi	Soluție de $MgCl_2$, 42% la fierbere (144°C)	5×10^{-5} cm/s	transcristalin
Oțel austentic 18—8 CrNi	Soluție de $MgCl_2$, 42% la fierbere (144°C)	10^{-4} cm/s	transcristalin
Aliaje binare Al-Ti	Soluție saturată de KJ la 22°C	Pînă la 10^{-1} cm/s	transcristalin
Al 2,5% Mg6%Zn	Soluție saturată de KJ, la 22°C	Pînă la 5×10^{-2} cm/s	intercristalin

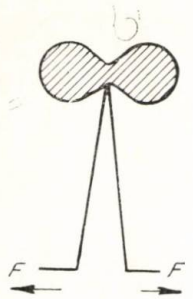


Fig. 1. Distribuţia schematică a eforturilor unitare, în jurul vîrfului unei microfisuri ce se deschide ca urmare a aplicării unor forţe F—F.

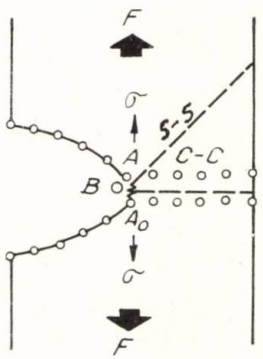


Fig. 2. Reprezentarea schematică a unei fisuri într-un corp solid supus CSS.

În cazul unei fisuri fragile ideale, care se extinde în vid, $\rho = a_0$ şi relaţia (3) devine identică cu relaţia (2).

Experimental, s-a constatat că o serie de factori metalografici şi de prelucrare a materialului pot influenţa CSS:

— dimensiunile mari ale grăunţilor cristalini duc la o rupere mai rapidă şi sub sarcină mai mică decît în cazul unor grăunţi fini;

— iradierea cu neutroni măreşte distanţa dintre benzile de alunecare, precum şi nivelul treptei de alunecare; astfel, la aliajele Fe—Cr—Ni iradiate cu neutroni rezistenţa teoretică la rupere prin CSS scade cu 50%;

— călirea aliajelor, urmată de o uşoară revenire, face ca susceptibilitatea lor la CSS să fie mult mai mică decît cea a acelorași aliaje incomplet călite;

— prelucrarea la rece produce locuri active pentru CSS, unde are loc iniţierea fisurării; de asemenea, se formează un număr mare de defecte în reţeaua aliajului unde se poate acumula hidrogen — care prin difuziune, favorizează fragilizarea materialului.

Este necesar, în final, să se menţioneze faptul că în ultima vreme s-au studiat unele posibilităţi de inhibare a CSS prin tratamente de suprafaţă cu diferiţi agenţi chimici.

Rezultate dintre cele mai bune au fost obţinute la Laboratorul Savannah River — SUA, prin utilizarea silicatului de litiu ca inhibitor al CSS la oţeluri inoxidabile de tip 304, corodate intergranular în apă distilată, adusă la un pH = 4,5 cu acid azotic şi care conţinea circa 20 mg clorură de sodiu la litru.

Probele netratate cu silicat de litiu s-au fisurat după 48 de ore, dar din cele 33 de probe supuse tratamentului cu inhibitor, numai una s-a fisurat în decurs de 190 ore, timpul maxim de încercare [9].

De asemenea, Bergen [10] indică o creştere de 400 % a timpului pînă la fisurare, pentru oţelul inoxidabil tratat cu o soluţie de metasilicat de sodiu 35 %, înainte de a fi supus probelor de CSS.

II. ABORDAREA ŞI ANALIZAREA CAZURILOR DE COROZIUNE SUB SARCINA A UTILAJELOR

Pentru a indica o metodă practică, inginerească, de abordare şi analizare a cazurilor de CSS, se va folosi exemplul avarierii unui utilaj din industria acidului azotic: cazanul recuperator.

Avaria s-a produs prin acţiunea acidului azotic diluat (condens de abur + gaze nitroase) asupra mantalei exterioare a cazanului, în condiţiile unei temperaturi de 573°K şi unei presiuni de 2,6 daN / cm².

La numai două ore de la ultima punere în funcţiune a utilajului, s-a constatat apariţia unor fisuri, atît în partea cilindrică a mantalei, cît şi în zona capacului, prezentînd extinderi în lungime, pînă la 100 mm (figura 3).

Tabela 2

ANALIZA CHIMICĂ A MATERIALULUI DIN CARE A FOST CONSTRUITĂ MANTAUA CAZANULUI RECUPERATOR (13 CrMo 44)

Marcaj probă	C %	Si %	Mn %	P % max.	S % max.	Cr %	Mo %	N %
Prevederi DIN 17155	0,10—0,18	0,15—0,35	0,40—0,70	0,040	0,040	0,70—1,00	0,40—0,50	—
3	0,13	0,38	0,55	0,011	0,013	0,89	0,48	0,013
4	0,14	0,36	0,50	0,009	0,009	0,85	0,47	0,010
5	0,16	0,37	0,54	0,012	0,012	0,85	0,44	0,013
2	0,13	—	—	—	—	—	—	0,010
1 S	0,10	—	0,77	—	—	0,34	0,19	—

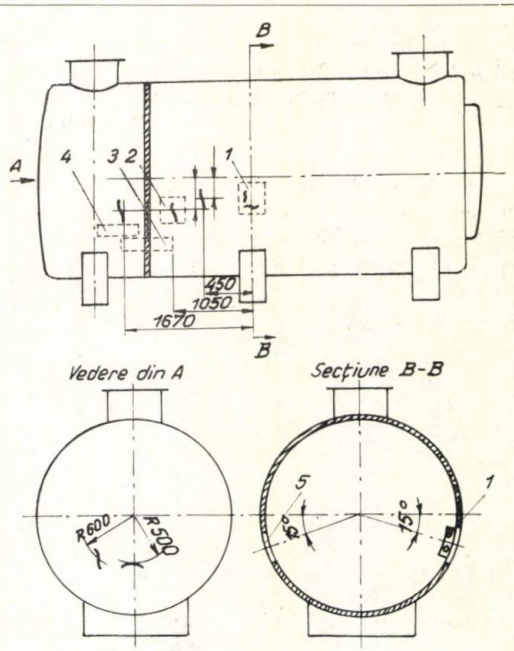


Fig. 3. Poziţia şi orientarea fisurilor pe suprafaţa exterioară a mantalei cazanului recuperator. Dispunerea locurilor de unde s-au prelevat probe.

Tabela 3

ÎNCERCĂRI MECANICE ALE MATERIALULUI DIN CARE A FOST CONSTRUITĂ MANTAUA CAZANULUI RECUPERATOR (13 CrMo 44)

Marcaj probă	Încercări pe materialul de bază												Încercări pe materialul îmbătrînit termic				Încercări pe materialul îmbătrînit prin deformare și încălzire	
	Încercări la temperatura de 293°K						Încercări la temperatura de 573°K						Încercări la temperaturi de:					
													293°K		573°K		293°K	
	R_e	R	A_5	Z	KCU_3		R_e	R	A_5	Z	KCU_3		KCU_1		KCU_3		KCU_3	
					ind.	med.					ind.	med.	ind.	med.	ind.	med.	ind.	med.
	daN/mm²		%	%	daNm/cm²		daN/mm²		%	%	daNm/cm°		daNm/cm²		daNm/cm²		daNm/cm²	
Prevederi DIN 17155	min. 31	44—56	1000 R	—	—	6	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.1	36,5	52,5	21	72	18,7 25 21,3	21,7	27	47	20	70	22,4 21,9 22,8	22,4	18,7 21,9 20,1	20,0	20,6 21,2 22,0	21,3	9,5 9,0 10,0	9,5
3.2	35,5	52,5	21	72	—	—	28,5	47	18	68	—	—	—	—	—	—	—	—
2.	—	—	—	—	18,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Ca urmare, mantaua cilindrică construită din oțel 13 Cr.Mo.44 a fost compromisă din punct de vedere al preluării solicitărilor datorită presiunii, ea putînd fi luată în considerație, pentru viitoarea funcționare a utilajului, numai ca suport pentru zidăria refractară interioară.

1. Verificarea tablei utilizate pentru construcția mantalei

Pentru a se putea verifica, în urma producerii avariei, în ce mod mai răspunde tabla groasă din care a fost construită mantaua, prevederilor DIN 17.155, s-a efectuat unele determinări, considerate de către specialiști a fi suficiente pentru elucidarea situației:

— determinarea compoziției chimice în punctele 3, 4, 5 (fig. 3);

— încercări de tracțiune și rezilienă pe epruvete longitudinale luate din punctul 4 (fig. 3);

— analize de microstructură în punctele 1, 2, 3, 4 (fig. 3)

Analizele chimice au arătat că toate probele analizate sînt conforme cu DIN 17.155, cu mențiunea că — deși nu este normat în standardul indicat — conținutul de azot (0,010—0,013%) este de circa 2 ori mai mare decît valorile întîlnite uzual la oțelurile din această clasă, ceea ce are o influență negativă asupra sensibilității lor la îmbătrînire.

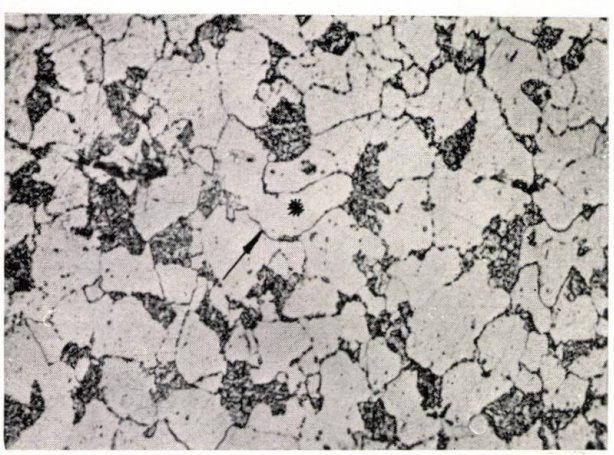


Fig. 4. Microstructura materialului din care a fost construită mantaua cazanului recuperator; (13 CrMo 44)

— s-a notat cu (*) perlita
— s-a indicat cu săgeată depunerea carburilor precipitate; atac nitric 2%×500

De asemenea, rezultatele încercărilor la tracțiune și rezilienă au arătat că proprietățile mecanice ale materialului sînt corespunzătoare atît la temperatura de 293°K, cît și la temperatura de 573°K (tabela 3).

După cum reiese din figura 4, microstructura materialului de bază este compusă din ferită și perlită, cu precipitări de carburi pe rosturi; morfologia și proporția acestor constituienți indică faptul că materialul s-a livrat în stare normalizată.

Puritatea materialului este scăzută, punctajul maxim al incluziunilor nemetalice în diferite puncte (1, 2, 3 — figura 3), determinat conform STAS 5949—65, fiind peste 5 (tabela 4).

Dar, pentru acest oțel, puritatea materialului nu constituie o condiție de recepție; în plus, valorile — corespunzătoare cu normele DIN — rezultate din încercările mecanice efectuate (alungire la rupere, gîtuire la rupere, rezilienă) duc la concluzia că puritatea scăzută nu a diminuat plasticitatea și nici tenacitatea materialului, sub prevederile acestor norme.

Pe baza acestor determinări, se poate aprecia că materialul 13 CrMo 44, utilizat la construcția mantalei cazanului recuperator, a corespuns prevederilor DIN 17155 și scopului pentru care a fost utilizat.

2. Aprecieri asupra condițiilor de sudare pe manta a unor repere (plăcuțe de legătură)

La sudarea oțelului 13 CrMo 44, se impune respectarea unor condiții rezultate din prescripțiile DIN 17155 și din certificatul de omologare a procedeului de sudură.

Dintre acestea, se poate considera că cele mai importante sînt următoarele:

— preîncălzirea materialului la minimum 473°K;

Tabela 3

ÎNCERCĂRI MECANICE ALE MATERIALULUI DIN CARE A FOST CONSTRUITĂ MANTAUA CAZANULUI RECUPERATOR (13 CrMo 44)

Marcaj probă	Încercări pe materialul de bază												Încercări pe materialul îmbătrînit termic				Încercări pe materialul îmbătrînit prin deformare și încălzire	
	Încercări la temperatura de 293°K						Încercări la temperatura de 573°K						Încercări la temperaturi de:					
													293°K		573°K		293°K	
	R_e	R	A_5	Z	KCU_3		R_e	R	A_5	Z	KCU_3		KCU_1		KCU_3		KCU_3	
					ind.	med.					ind.	med.	ind.	med.	ind.	med.	ind.	med.
	daN/mm²		%	%	daNm/cm²		daN/mm²		%	%	daNm/cm²		daNm/cm²		daNm/cm²		daNm/cm²	
Prevederi DIN 17155	min. 31	44—56	1000 R	—	—	6	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.1	36,5	52,5	21	72	18,7 25 21,3	21,7	27	47	20	70	22,4 21,9 22,8	22,4	18,7 21,9 20,1	20,0	20,6 21,2 22,0	21,3	9,5 9,0 10,0	9,5
3.2	35,5	52,5	21	72	—	—	28,5	47	18	68	—	—	—	—	—	—	—	—
2.	—	—	—	—	18,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Ca urmare, mantaua cilindrică construită din oțel 13 Cr.Mo.44 a fost compromisă din punct de vedere al preluării solicitărilor datorită presiunii, ea putînd fi luată în considerație, pentru viitoarea funcționare a utilajului, numai ca suport pentru zidăria refractară interioară.

1. Verificarea tablei utilizate pentru construcția mantalei

Pentru a se putea verifica, în urma producerii avariei, în ce mod mai răspunde tabla groasă din care a fost construită mantaua, prevederilor DIN 17.155, s-a efectuat unele determinări, considerate de către specialiști a fi suficiente pentru elucidarea situației:

— determinarea compoziției chimice în punctele 3, 4, 5 (fig. 3);

— încercări de tracțiune și rezilienă pe epruvete longitudinale luate din punctul 4 (fig. 3);

— analize de microstructură în punctele 1, 2, 3, 4 (fig. 3)

Analizele chimice au arătat că toate probele analizate sînt conforme cu DIN 17.155, cu mențiunea că — deși nu este normat în standardul indicat — conținutul de azot (0,010—0,013%) este de circa 2 ori mai mare decît valorile întîlnite uzual la oțelurile din această clasă, ceea ce are o influență negativă asupra sensibilității lor la îmbătrînire.

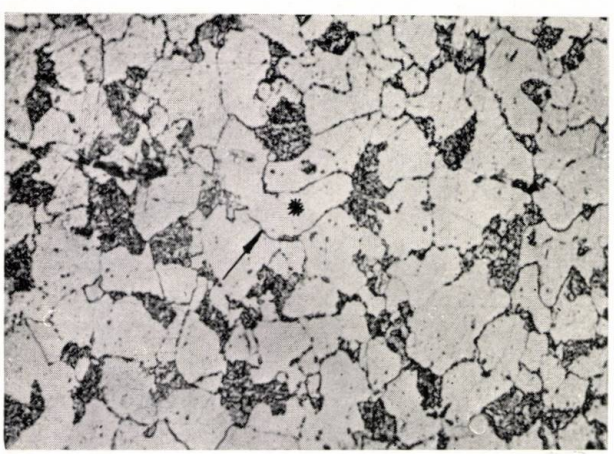


Fig. 4. Microstructura materialului din care a fost construită mantaua cazanului recuperator; (13 CrMo 44)

— s-a notat cu (*) perlita
— s-a indicat cu săgeată depunerea carburilor precipitate; atac nitric 2% × 500

De asemenea, rezultatele încercărilor la tracțiune și rezilienă au arătat că proprietățile mecanice ale materialului sînt corespunzătoare atît la temperatura de 293°K, cît și la temperatura de 573°K (tabela 3).

După cum reiese din figura 4, microstructura materialului de bază este compusă din ferită și perlită, cu precipitări de carburi pe rosturi; morfologia și proporția acestor constituienți indică faptul că materialul s-a livrat în stare normalizată.

Puritatea materialului este scăzută, punctajul maxim al incluziunilor nemetalice în diferite puncte (1, 2, 3 — figura 3), determinat conform STAS 5949—65, fiind peste 5 (tabela 4).

Dar, pentru acest oțel, puritatea materialului nu constituie o condiție de recepție; în plus, valorile — corespunzătoare cu normele DIN — rezultate din încercările mecanice efectuate (alungire la rupere, gîtuire la rupere, rezilienă) duc la concluzia că puritatea scăzută nu a diminuat plasticitatea și nici tenacitatea materialului, sub prevederile acestor norme.

Pe baza acestor determinări, se poate aprecia că materialul 13 CrMo 44, utilizat la construcția mantalei cazanului recuperator, a corespuns prevederilor DIN 17155 și scopului pentru care a fost utilizat.

2. Aprecieri asupra condițiilor de sudare pe manta a unor repere (plăcuțe de legătură)

La sudarea oțelului 13 CrMo 44, se impune respectarea unor condiții rezultate din prescripțiile DIN 17155 și din certificatul de omologare a procedeului de sudură.

Dintre acestea, se poate considera că cele mai importante sînt următoarele:

— preîncălzirea materialului la minimum 473°K;

Tabela 4

PUNCTAJUL MAXIM AL INCLUZIUNILOR NEMETALICE PE CELE MAI IMPURE CÎMPURI

Marcaj probă	Sulfuri	Oxizi liniari şi punctiformi	Silicaţi fragili şi nedeformabili	Carbonitruri	Sumă punctaj pe acelaşi cîmp	Punctaj maxim pe acelaşi cîmp
1	—	1,5	3,5	0,5	>5	>5
	1,5	0,5	4,0	—	>5	
	—	1,5	3,0	1,0	>5	
2	0,5	—	4,5	0,5	>5	>5
	0,5	—	4,5	—	5	
	0,5	1	3,5	—	5	
3	—	1	4,5	0,5	>5	>5
	0,5	2,5	2,5	0,5	>5	
	—	1	4,5	0,5	>5	

— uscarea electrozilor la circa 343°K şi păstrarea lor în etuvă la această temperatură, pînă în momentul utilizării;

— sudarea îmbinărilor de colţ din două treceri;

— detensionarea îmbinărilor sudate.

Respectarea tuturor acestor condiţii la sudarea unor repere (plăcuţe de legătură) pe mantaua cazanului operaţie ce s-a executat pentru unele plăcuţe la uzina furnizoare, iar pentru altele pe şantier, ca urmare a unor completări la proiect făcute de furnizorul extern, nu a mai putut fi apreciată deoarece materialul de bază a fost încălzit la diferite temperaturi în cursul operaţiilor de detensionare, de uscare a torcretului refractar şi de exploatare.

Adîncimea de pătrundere la sudare s-a constatat a fi corespunzătoare, iar electrozii folosiţi de asemenea, compoziţia chimică a cordonului de sudură încadrîndu-se în prevederile STAS 7240—65 pentru marca de electrod EL Mo.CrB.

S-a procedat la determinarea variaţiei durităţii, în zona influenţată termic, la proba 1, sudată pe şantier, prin măsurători pe o direcţie paralelă cu suprafaţa tablei, în poziţiile notate cu I şi II în figura 5.

Se constată, astfel, (fig. 6) că valoarea maximă a durităţii a fost sub cordonul de sudură (poziţia I) de 297 HV 10, iar la mijlocul grosimii tablei (poziţia II) de 148 HV 10; valoarea maximă a durităţii sub cordon, la proba 2 (sudată în uzină) a fost de 251 HV 10.

În laborator s-a determinat duritatea materialului de bază în stare călită (330—365 HV 10), în stare revenită 1/2 oră la 923°K (225—230 HV 10) şi în stare revenită 1 oră la 923°K (215—220 HV 10).

Compararea datelor obţinute arată că sudurile plăcuţelor de legătură executate la uzina furnizoare au fost supuse unui tratament de detensionare (incompletă), în timp ce acelea ale plăcuţelor de legătură sudate pe şantier, nu au fost detensionate deloc, fisurile apărînd tocmai în zona acestor suduri.

Acelaşi lucru reiese şi din cercetarea microstructurilor celor două probe: microstructura din figura 7 (proba 1, sudată pe şantier), luată din imediata apropiere a liniei de fuziune, în zona unde s-a constatat valoarea maximă a durităţii, este alcătuită din constituenţi rezultaţi la răcirea după sudare (bainită) în timp ce microstructura din figura 8 (aceeaşi poziţie,

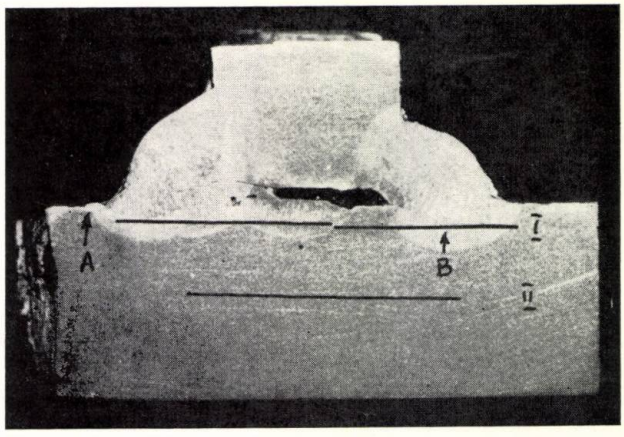


Fig. 5. Proba 1: macrostructura îmbinării de colţ a unei plăcuţe de legătură.

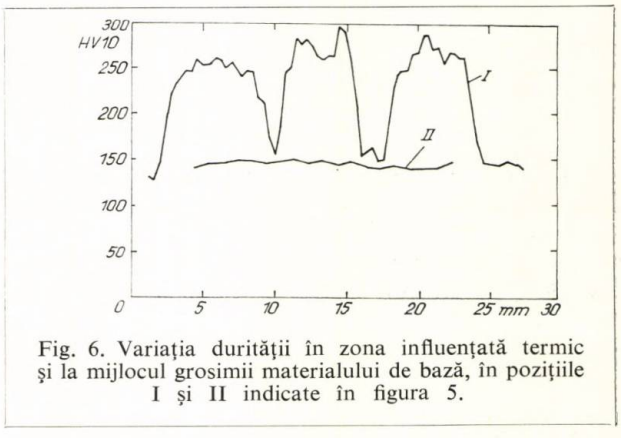


Fig. 6. Variaţia durităţii în zona influenţată termic şi la mijlocul grosimii materialului de bază, în poziţiile I şi II indicate în figura 5.

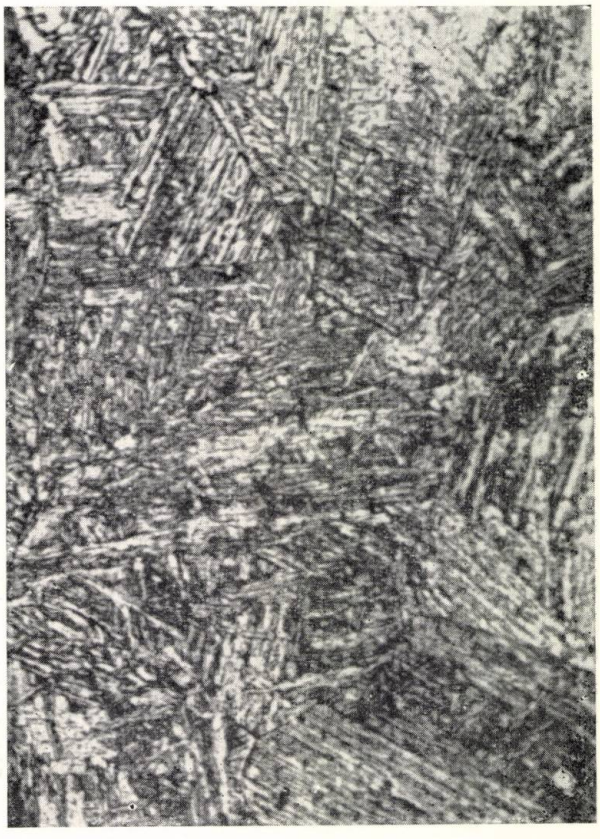


Fig. 7. Proba 1: microstructura zonei influenţate termic la sudare, în poziţia B din figura 5 atac nitric 2% × 500

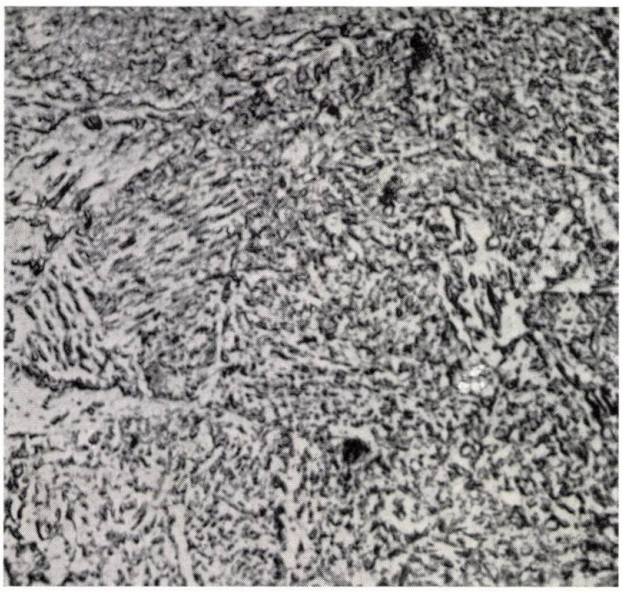


Fig. 8. Proba 2: microstructura zonei influențată termic la sudare

dar la proba 2, sudată în uzină) prezintă constituenți de revenire: sorbită și urme de tropstită de revenire.

3. Considerații asupra cauzei fisurării mantalei

Prin suprapunerea pozițiilor fisurilor (fig. 3), pe desenul de execuție al mantalei cazanului recuperator, s-a ajuns la concluzia că există o corelație între modul de dispunere al unor fisuri și locul de fixare, prin sudare, al plăcuțelor de legătură.

În sprijinul acestei afirmații vine și rezultatul examinării macroscopice a suprafețelor de rupere ale probelor 1 și 2 (fig. 3) ce conțin fisuri, și care au fost cercetate în laborator; în figurile 9 și 10 se poate observa că amorsarea fisurilor, la aceste probe, s-a produs în apropierea cordoanelor de sudură, în zona influențată termic (după toate probabilitățile, ca urmare a nerespectării, la sudare, a unora din condițiile indicate la punctul 2.2).

Din examinarea figurii 3, ce prezintă și orientarea fisurilor, în majoritate perpendiculare pe axa longitudinală a cazanului recuperator, reiese că, în timpul fisurării, cele mai mari eforturi în manta au apărut pe direcția axială.

Aceasta arată că deplasările efectuate de cazan, pe cele două reazime mobile, (încărcate cu circa 85 t fiecare), ca urmare a dilatărilor și contractărilor rezultate din variațiile de temperatură produse în timpul uscării torcretului interior și punerii în funcțiune, au fost insuficiente, producîndu-se o puternică tensionare a materialului mantalei.

La fel de importantă este și constatarea că fisurarea a avut loc fără să se producă deformații însemnate, datorită apariției unui fenomen de fragilizare a materialului, în unele zone ale sale (toate fisurile observate, sînt lipsite de deformații macroscopice, deși încercările mecanice de laborator descrise la punctul II.1. au indicat pentru materialul de bază o bună plasticitate și tenacitate).

Deoarece exista astfel posibilitatea ca unele înrăutățiri locale ale proprietăților materialului de bază — rămase neobservate la încercările efectuate pe epruvete scoase dintr-o zonă nefisurată (fig. 3, proba 3), să constituie cauza propagării fisurilor, s-au efectuat suplimentar mai multe probe și analize:

— determinarea conținutului total de azot, în apropierea suprafeței de rupere (proba de șpan a fost luată din poziția indicată cu A în figura 9, și dintr-o zonă nefisurată);

— determinarea rezilienței materialului, în apropierea suprafeței de rupere (proba luată din poziția indicată cu B în figura 9);

— determinarea sensibilității la îmbătrînire termică a materialului de bază, prin efectuarea unor încercări de reziliență la 293 și 673°K pe probe menținute 100 de ore, la 673°K;

— determinarea sensibilității la îmbătrînire prin deformare și încălzire interioară, conform prevederilor STAS 6774—63;

— cercetarea la microscopul electronic și optic a suprafețelor de rupere și a zonelor din apropierea acestora.

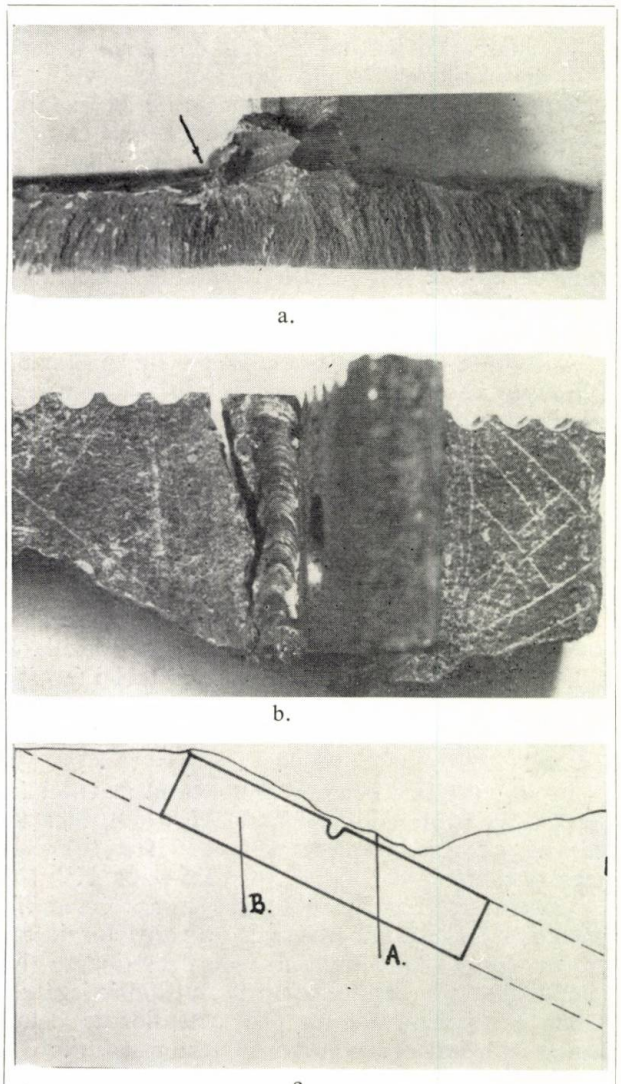
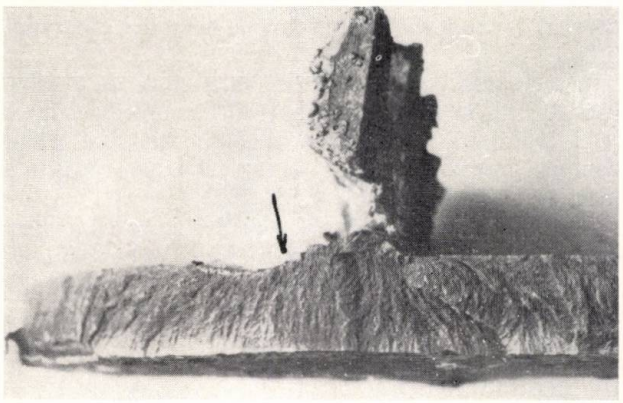
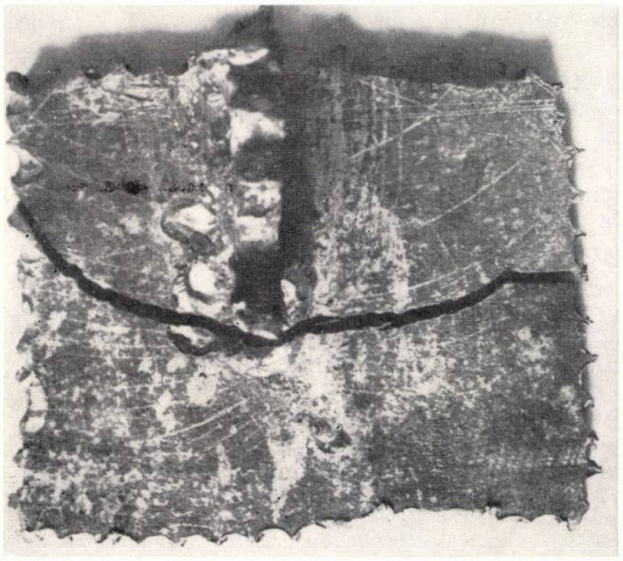


Fig. 9. Proba 1: *a)* locul probabil de amorsare a fisurii (indicat prin săgeată) ; *b)* aspectul suprafeței de rupere ; *c)* locurile de prelevare a probelor pentru determinarea conținutului de azot și pentru determinarea rezilienței materialului în apropierea suprafeței de rupere.



a.



b.

Fig. 10. Proba 2: *a)* locul probabil de amorsare a fisurii (indicat prin săgeată); *b)* aspectul suprafeței de rupere

Compararea rezultatelor respective cu cele indicate la punctul II.I nu pune în evidență diferențe sensibile între proprietățile materialului din apropierea fisurilor și din zonele nefisurate; de asemenea, nici încercările de reziliență, pe probe îmbătrînite termic, nu indică o scădere semnificativă a tenacității materialului.

Determinarea sensibilității la îmbătrînire prin deformare și încălzire ulterioară a dus, însă, la obținerea unui rezultat revelator, valorile rezilienței scăzînd la numai 42% din cele obținute pentru materialul neîmbătrînit; aceasta arată că materialul 13 CrMo 44 are o puternică tendință de fragilizare, în condițiile unor solicitări mecanice ridicate, și prin menținerea la temperaturi de 573—673°K.

În plus, se poate afirma că fenomenul de fragilizare a materialului a fost accentuat datorită conținutului ridicat de azot al oțelului analizat.

Examinările metalografice, efectuate la microscopul electronic pe probele 1 și 2, au relevat existența, în proporții apreciabile, a unor precipitate pe rosturile grăunților cristalini (fig. 11), precipitate ce pot fi socotite cauza principală a fragilizării materialului.

Constituite din carburi și carbonitruri de Fe, Cr și Mo și prezentate în cantități mari și în probele extrase de pe suprafețele de rupere, aceste precipitate nu pot fi explicate exclusiv prin modificări structurale în material, datorită unor efecte termice, ci arată că materialul s-a găsit, la un moment dat, într-o stare puternică tensionată.

Din studierea la microscopul electronic prin baleiaj a suprafețelor de rupere ale probelor 1 și 2 (fig. 3), s-a constatat că ruperea a avut și la scară microscopică un caracter fragil: pe suprafețele de separare, în stare decapată, se observă denivelări însemnate, precum și grăunți cristalini parțial dislocați (fig. 12), ceea ce dovedește că frontul de rupere s-a propagat, de regulă, intergranular.

Și examinarea la microscopul optic a unor suprafețe șlefuite, orientate transversal pe suprafața de rupere (proba 2, figura 3), a dus la observarea unor fisuri adiacente, cu caracter predominant intergra-

Fig. 11. Proba 1: micrografia materialului de bază, în apropierea zonei de rupere, observată la microscopul electronic (precipitatele s-au indicat prin săgeată); × 6500

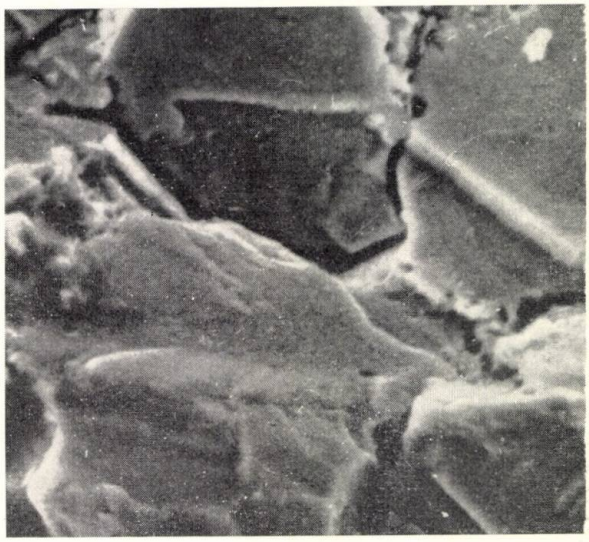


Fig. 12. Proba 2: aspectul suprafeței de rupere, în stare decapată, observată la microscopul electronic prin baleiaj; atac nitric 2%; × 1500

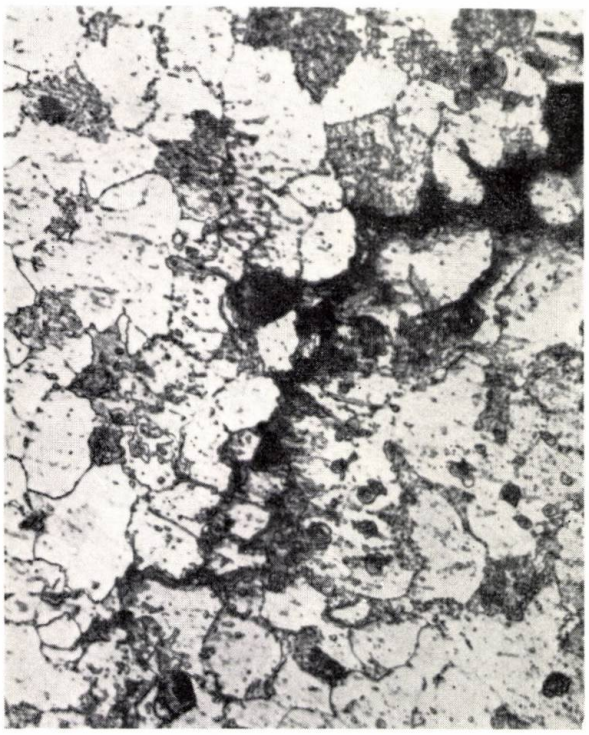


Fig. 13. Proba 2: microfisuri orientate adiacent față de frontul principal de rupere; atac nitric 2% × 500

Fig. 14. Proba 2: aspectul unei suprafețe (șlefuită) orientată transversal pe suprafață de rupere, observată la microscopul electronic × 6500

nular (fig. 13). Aspectul acestor suprafețe, cercetat la microscopul electronic (fig.14), a relevat de asemenea caracterul intergranular al ruperii [11].

Pe baza analizelor și determinărilor descrise pînă în prezent, se poate afirma că, în momentul producerii avariei materialul mantalei s-a aflat într-o stare de solicitare ridicată, manifestată atît la scară macroscopică (cu echilibrare la nivelul secțiunii materialului), cît și la scară microscopică (cu echilibrare la nivelul cîtorva grăunți cristalini).

Această stare de solicitare a fost confirmată, de altfel, și de expertiza ICEM, fiind găsite amorse de fisuri și pe suprafața interioară a mantalei cazanului [11].

Pe de altă parte, conform buletinului de analiză ISCIR [12], în masa de beton din apropierea suprafeței interioare a mantalei cazanului au fost găsiți compuși corozivi (soluții de azotați), ce constituie medii specifice pentru CSS.

Astfel, s-a putut formula o concluzie unică asupra cauzelor amorsării și propagării fisurilor în mantaua cazanului recuperator: efectul CSS, în condițiile fragilizării materialului datorită îmbătrînirii mecanice și termice.

III. CONCLUZII

Din cele prezentate reies posibilitățile pe care le are inginerul mecanic de utilaje chimice de a analiza concret și de a stabili concluzii corecte asupra cazurilor de CSS, atunci cînd ele apar în exploatare.

Probele și analizele necesare în vederea culegerii de date sînt, în principal, cele indicate în lucrarea de față, dar, de la caz la caz, specialistul mecanic va hotărî asupra oportunității efectuării și a altor probe, în funcție de situația concretă la care trebuie să dea un răspuns ferm și autorizat.

Aprecierea pe baze tehnico-științifice a cazurilor de CSS înlătură posibilitățile de tratare empirică a acestora, modalitate de lucru ce poate duce, de multe ori, la stabilirea de concluzii și răspunderi eronate.

NOTAȚII

K	— intensitatea efortului unitar
E	— modulul de elasticitate longitudinală
Fe	— forța necesară extinderii fisurii
v	— viteza de extindere a fisurii
σ_e	— efort unitar necesar pentru a extinde o fisură, elastic
σ_f	— efort unitar necesar pentru a extinde o fisură, fragil
σ_0	— rezistența, teoretică, la rupere
γ	— energia superficială
α	— lungimea fisurii
F	— forța de tracțiune crescătoare
$C - C$	— plan de scindare
$S - S$	— plan de alunecare
A, A_0	— atomi de metal la vîrful fisurii
B	— atomi ai agentului chimic
E_0	— constanta elastică a legăturii A-Ao
γ_0	— energia superficială a marginilor fisurii
ρ	— raza vîrfului fisurii
a_0	— distanța dintre atomi

Bibliografie

1. Mattsson, E., Recent advances in stress corrosion, Editura Almqvist u. Wiksell, Stockolm, 1961, p. 50.
2. Booker, C. J. L., Some electrochemical factors in the stress corrosion, lucrare prezentată la Conferința „Fundamental Aspects of Stress Corrosion cracking", Ohio State University 11—15 sept. 1967.
3. Vermilyea, D. A. Reaction films, metal dissolution and stress Corrosion cracking, prezentată la aceeași conferință punctul 2.
4. Forty, A. J. The metal physics of stress corrosion, prezentată la aceeași conferință punctul 2.
5. Shimodaira. S., Takano, M, Role of surface film in stress Corrosion cracking, prezentată la aceeași conferință punctul 2.
6. Engell, H. J. Cauzele și mecanismele coroziunii sub tensiune, „Werkstoffe und Korrosion" R. F. Germania, **20**, nr. 4 aprilie 1969, p. 281—300.
7. Popovici, P. jr., Mușatescu, D., Efectul cumulat al solicitărilor variabile și al coroziunii asupra pompelor cu piston. Construcții de Mașini, anul **25**, nr. 12, dec. 1973, p. 733—736.
8. Scully, I. C. Coroziunea sub tensiune, „Corrosion Science", Anglia, anul **VIII**, nr. 10, oct. 1968, p. 759—769.
9. Holzworth, M, Symonds, A.. Inhibarea coroziunii sub tensiune la oțelul inoxidabil tip 304, de către silicatul de litiu, „Corrosion" SUA, anul **25**, nr. 7, iulie 1969, p. 287—288.
10. Bergen, C. R. Inhibition of chloride stress corrosion cracking og autentic statinless steel, „Nucelar application" anul I, nr. 5 mai 1965, p. 484—489.
11. * * * Buletin de expertiză ICEM, 1969.
12. * * * Buletin de analiză ISCIR, 1969.

Graţiela Stănescu, Aurelia Soare şi Angela Lupu

Studiul spectroscopic în infraroşu al unor tenside pe bază de amine grase polietoxilate

Stabilirea structurii tensidelor cationice polietoxilate prezintă o importanţă deosebită, deoarece furnizează indicaţii asupra proprietăţilor fizico-chimice şi de utilizare a acestora, proprietăţi care, în final, stau la baza folosirii practice în cele mai diverse domenii ale industriei [1, 2].

Pentru caracterizarea structurii tensidelor polietoxilate, de formulă generală $R—X\,(CH_2—CH_2—O)_x$, este necesară stabilirea părţilor componente ale moleculei: radicalului hidrofob R, grupa hidrofilă X, gradul de etoxilare x.

În general, literatura de specialitate prezintă o serie de metode chimice şi fizico-chimice de analiză completă şi de determinare a gradului de etoxilare, în special pentru tensidele neionice, de tipul alcoolilor şi esterilor polietoxilaţi, tensidele cationice pe bază de amine polietoxilate fiind mai puţin studiate [3, 4].

Deoarece metodele chimice descrise în literatură pentru determinarea gradului mediu de etoxilare al tensidelor polietoxilate prezintă o serie de dezavantaje, datorită dificultăţilor de lucru, aparaturii complicate şi erorilor experimentale [5, 6], s-a încercat găsirea unei metode mai eficiente de caracterizare a acestor tenside şi de determinare a gradului de etoxilare.

În lucrarea de faţă se prezintă un studiu al tensidelor pe bază de amine grase polietoxilate şi încărcările de determinare a gradului de etoxilare al acestor compuşi pe baza spectrelor de absorbţie în infraroşu, în scopul elucidării structurii şi stabilirii mecanismului de reacţie al acestora.

În acest scop, au fost studiate spectrele de absorbţie ale: dodecilaminei polietoxilate în cataliză bazică, dodecilaminei polietoxilate cu iniţiator, cicloalchilaminelor (amine naftenice), fracţiunile $C_{11}—C_{14}$ (AN I) şi $C_{14}—C_{18}$ (AN II) polietoxilate cu diferite grade de etoxilare, cu şi fără polietilenglicolul rezultat din reacţie.

Spectrele infraroşii ale aminelor polietoxilate studiate sînt, în general, simple, prezentînd benzi caracteristice grupelor funcţionale din moleculă şi vibraţiilor de schelet ale moleculelor respective. Indiferent de natura radicalului aminic, spectrele probelor sînt asemănătoare, diferenţele care apar situîndu-se în special în regiunea benzilor datorate frecvenţelor legăturilor C—O, din grupele eterice sau alcoolilor din molecula fiecărei substanţe.

În figurile 1, 2, 3, 4, 5 sînt redate, spre exemplificare, spectrele infraroşii ale: dodecilaminei polietoxilate (C_{12}), dodecilaminei polietoxilate cu iniţiator (C_{12} +S), amine naftenice polietoxilate (fracţiunile AN I şi AN II), dodecilaminei polietoxilate cu separarea polietilenglicolului (C_{12}—PEG), avînd grade de etoxilare cuprinse între 2—24.

În spectrele probelor analizate au fost puse în evidenţă, pe baza datelor de literatură, benzile datorate structurii eterice, vibraţiile resturilor alcoolice, lanţurile alifatice şi legăturile C—N din moleculele fiecărei substanţe în parte.

După cum rezultă din literatura de specialitate [7], aminele terţiare sînt extrem de greu de caracterizat spectroscopic, singurele vibraţii care apar datorită legăturilor C—N fiind de intensitate foarte slabă şi prezentînd variaţii mari în poziţia benzilor de absorbţie, care, de altfel, se suprapun şi cu benzile datorate vibraţiilor de deformare a legăturilor CH din resturile alifatice.

Din examinarea spectrelor din figurile 1, 2, 3, 4, 5, poziţia benzii datorată legăturii C—N din aminele analizate trebuie localizată la 1 210 cm^{-1}. Substituenţii alifatici sau cicloalifatici din aminele polietoxilate analizate se pun în evidenţă prin benzile datorate vibraţiilor de valenţă CH din grupele CH_2 şi CH_3 din regiunea 2 870—2 960 cm^{-1} şi prin vibraţiile de deformare ale grupelor CH de la 1 350, 1 380 şi 1 470 cm^{-1}. Diferenţele de intensitate ale acestor benzi sînt funcţie de natura şi proporţia substituenţilor alifatici.

Atribuirea benzilor caracteristice structurii eterice şi alcoolice din molecula substanţelor analizate este ceva mai complicată, datorită suprapunerii frecvenţelor vibraţiei de deformare a grupelor C—O din alcoolii cu vibraţia de valenţă C—O din eteri, din regiunea 1 050—1 150 cm^{-1}. Din datele de literatură [7—11] rezultă, că pe lîngă faptul că poziţia exactă a legăturii eterice nu poate fi stabilită cu precizie, ramificarea catenei la atomul de carbon care poartă legătura eterică modifică, de asemenea, serios frecvenţa grupei C—O. Pe baza acestor consideraţii şi din analiza spectrelor infraroşii ale substanţelor studiate, s-a ajuns la concluzia că în toate cazurile banda de la 1 070 cm^{-1} în intensitate practic constantă trebuie atribuită legăturii C—O din resturile alcoolice ($\nu\ CH_2OH$), în timp ce banda de la 1 130 cm^{-1} se datoreşte vibraţiei legăturii C—O din eterii: ($\nu\ CH_2$—O— sau $\nu\ CHR_2$—O—). Acest lucru pare valabil în toate probele de amine etoxilate, indiferent de natura radicalului aminic la care gradul de etoxilare este $3 < n < 14$. Lucrurile apar ceva mai complicate în cazul aminelor cu grade mari de etoxilare $n > 14$, la care banda din regiunea 1 130 cm^{-1} se lăţeşte spre numere de undă mai mari sau prezintă mai multe umere, demonstrînd complexitatea şi multitudinea tipurilor de legături eterice din aceşti compuşi. La aminele alifatice cu grade de etoxilare mici $n < 3$, poziţia acestei benzi se modifică, datorită proporţiei aproximativ egale a legăturilor eterice şi alcoolice

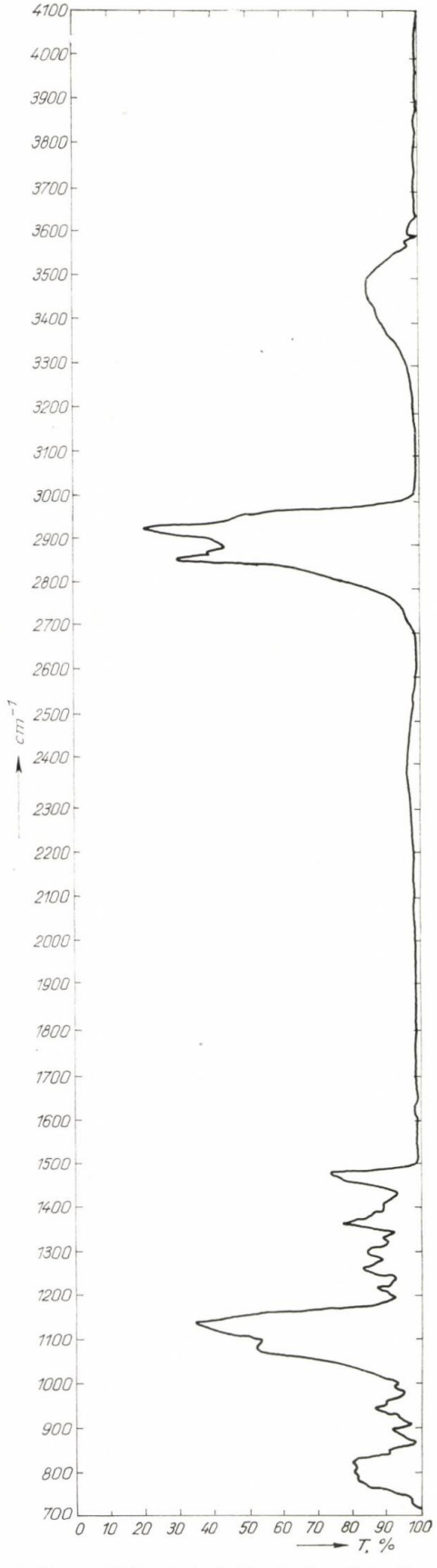


Fig. 1. Spectrul I.R. al dodecilaminei polietoxilate cu 7 moli oxid de etilenă în prezență de 4% inițiator (C_{12} + 7 moli EO + 4% I).

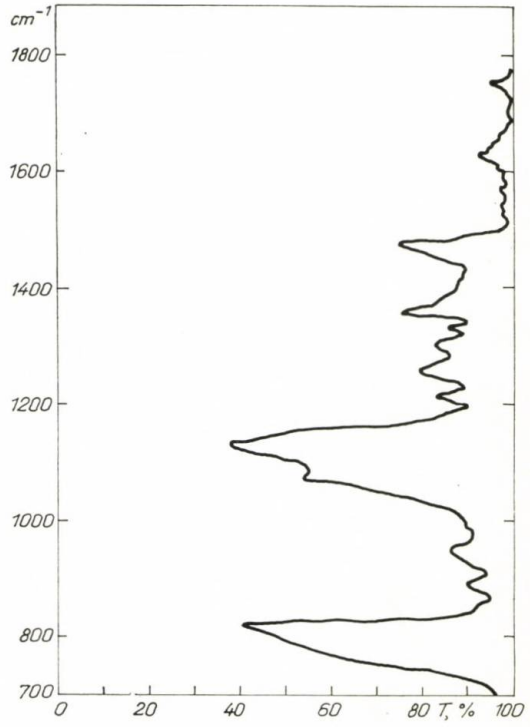


Fig. 2. Spectrul I.R. al dodecilaminei polietoxilată cu 12 moli oxid de etilenă fără PEG (C_{12} + 12 EO).

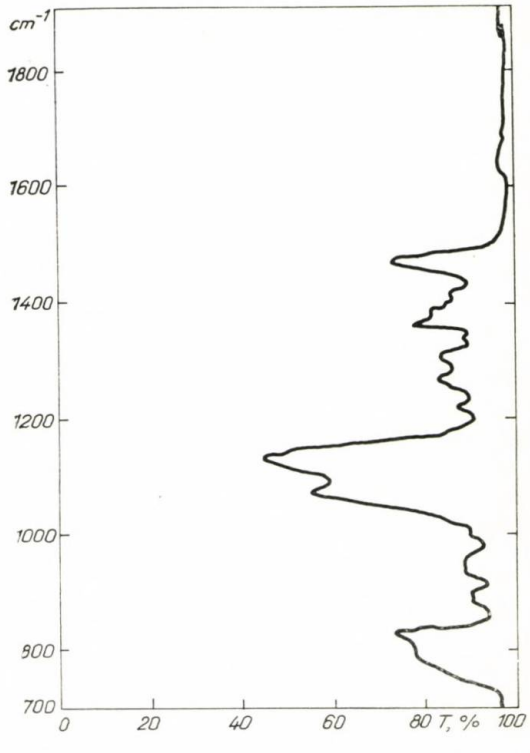


Fig. 3. Spectrul I.R. al aminei naftenice polietoxilate AN I + + 6 moli EO.

din moleculă. La acești compuși, vibrația de la 1 050 cm^{-1} trebuie atribuită frecvenței alcoolice ν CH_2OH, iar cea de la 1 080 cm^{-1}, frecvenței eterice νCH_2O. De remarcat faptul că, în timp ce intensitatea benzii din regiunea 1 050—1 070 cm^{-1}, atribuită frecvenței νCH_2OH, rămîne practic constantă, așa cum rezultă din figurile 1—5 analizate, banda eterică din regiunea 1 130 cm^{-1} variază în funcție de gradul de etoxilare.

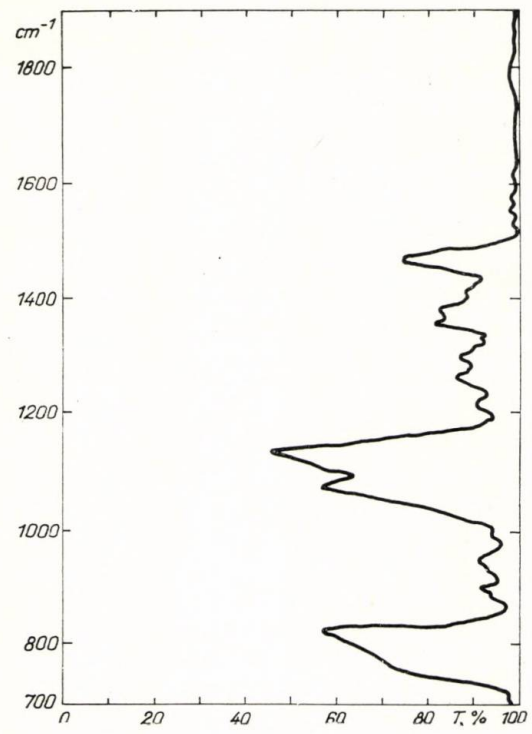


Fig. 4. Spectrul I.R. al aminei naftenice polietoxilate AN II + 6 moli EO.

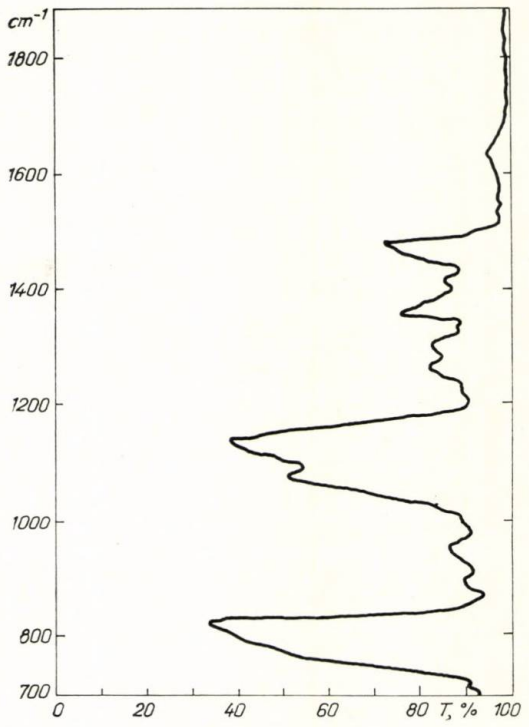


Fig. 5. Spectrul I.R. al dodecilaminei polietoxilate cu 8 moli EO (C_{12} + 8 moli EO).

Acest fapt a stat la baza utilizării acestei benzi la determinarea cantitativă a gradului de etoxilare din aminele studiate.

Legăturile OH din resturile alcoolice sînt puse în evidență și prin frecvența datorată vibrațiilor de valență din regiunea 3 050—3 500 cm^{-1}, cu maximul la 3 400 cm^{-1}, din grupele OH asociat, frecvențele OH de deformare din aceste resturi situîndu-se în regiunea 1 320—1 350 cm^{-1}.

Determinarea gradului de etoxilare

După cum s-a mai arătat, grupele eterice din moleculele dodecilaminei și aminelor naftenice polietoxilate se caracterizează prin prezența în spectrele infraroșii ale acestor substanțe, a benzii de la 1 130 cm^{-1}. Pe baza încercărilor efectuate, s-a elaborat o metodă originală de determinare a gradului de etoxilare din aminele polietoxilate, prin măsurarea intensității de absorbție a benzii eterice de la 1 130 cm^{-1}.

Ca aparatură, s-a folosit un spectrofotometru de infraroșu UR 10-C. Zeiss—Jena (prisma de clorură de sodiu). Probele au fost analizate în soluție de concentrație 1,5% în cloroform, în cuva de grosime 0,025 cm NaCl. Concentrația în grupe eterice s-a calculat pe baza unor curbe de etalonare stabilite pe etaloane de amine polietoxilate cu grad de etoxilare cunoscut.

Graficul din figura 6 reprezintă curba de dozare a gradului de etoxilare din amine polietoxilate-etalon.

Modul de lucru

Pentru stabilirea curbei de etalonare, se cîntăresc la balanța analitică 0,15 g din aminele polietoxilate etalon cu grade de etoxilare cunoscute. Se aduc la balon cotat de 10 ml cu cloroform p.a. Soluția obținută se introduce în cuva de grosime 0,025 cm NaCl. Se înregistrează intervalul 1 050—1 200 cm^{-1}. Se măsoară, cu linia de bază, intensitatea benzii de la 1 130 cm^{-1}. Se înscriu pe abscisă concentrațiile în grupe eterice, gradul de etoxilare, iar pe ordonată, valorile absorbanței benzii de la 1 130 cm^{-1}. Se obține astfel graficul de dozare al gradului de etoxilare din figura 6.

Pentru stabilirea gradului de etoxilare din probe, se procedează în mod analog, lucrînd cu soluții de concentrații de 1,5% în cloroform și măsurînd absorbanța benzii eterice. Din curba-etalon, se citește direct gradul de etoxilare respectiv.

Metoda propusă a servit la analiza aminelor polietoxilate discutate anterior.

În cele ce urmează, se redau rezultatele obținute la stabilirea gradului de etoxilare al seriilor de amine polietoxilate analizate.

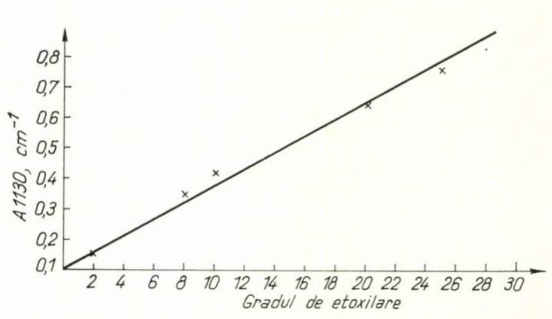


Fig. 6. Curba de dozare a gradului de etoxilare al produselor-etalon.

Rezultate și discuții

1. *Dodecilamina polietoxilată, cu catalizator bazic fără separarea polietilenglicolului rezultat din reacție*

Din această serie au fost analizate probe de dodecilamine tratate cu 2—24 moli etilenoxid. Polietilenglicolul rezultat ca produs secundar din reacție nu a fost separat, astfel încît rezultatele dozării gradului de etoxilare prin metoda propusă includ și polietilenglicolul existent.

Rezultatele sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Proba	Grad de etoxilare I.R.
1	C_{12} + 4 moli EO	3,7
2	C_{12} + 8 moli EO	7,2
3	C_{12} + 14,2 moli EO	12,6
4	C_{12} + 16 moli EO	17,1
5	C_{12} + 20 moli EO	21,8
6	C_{12} + 24 moli EO	23,8

2. *Dodecilamină polietoxilată cu inițiator, fără separarea polietilenglicolului rezultat din reacție.*

Din această clasă s-au studiat polietoxilatele pe bază de dodecilamine tratate termic cu 2—7 moli etilenoxid, fără separarea polietilenglicolului rezultat din reacție. La unele probe, la care s-a păstrat constantă proporția de etilenoxid acesta s-a adiționat în prezența inițiatorului de reacție, introdus în proporții variind între 0,5 și 4%. Rezultatele sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

Nr. crt.	Proba	Grad de etoxilare I.R.
1	C_{12} + 2 moli EO	2,8
2	C_{12} + 7 moli EO	7,4
3	C_{12} + 7 moli EO + 0,5% I	7,0
4	C_{12} + 7 moli EO + 1,0% I	7,4
5	C_{12} + 7 moli EO + 2,0% I	7,7
6	C_{12} + 7 moli EO + 4,0% I	8,0

După cum rezultă din această tabelă, la proporții constante de etilenoxid adăugat în reacție se observă o variație a gradului de etoxilare, în funcție de cantitățile de inițiator adăugat, lucru ce se poate explica admițînd că inițiatorul de reacție absoarbe la lungimi de undă 1 130 cm^{-1} unde s-au efectuat măsurătorile.

Întrucît variația rezultatelor se află în limita erorilor experimentale, trebuie considerat că proporția inițiatorului nu influențează hotărîtor mersul reacției.

3. *Dodecilamine polietoxilate cu separarea polietilenglicolului rezultate din reacție.*

Aminele din această serie au fost tratate cu 2—20 moli etilenoxid și analizate din punct de vedere al gradului de etoxilare după separarea polietilenglicolului, produs secundar rezultat din reacție. Rezultatele sînt redate în tabela 3.

Din datele obținute, care arată grade de etoxilare mai mici decît numărul de moli de etilenoxid utilizat în reacția (exemplele 2 și 3), se confirmă faptul că polietilenglicolul rezultat ca produs secundar în

Tabela 3

Nr. crt.	Proba	Grad de etoxilare I.R.
1	C_{12} + 2 moli EO	2
2	C_{12} + 6 moli EO	4
3	C_{12} + 12 moli EO	9,1

reacția de sinteză a fost îndepărtat. Din experiența 1 rezultă, de asemenea, faptul că la etoxilare cu cantități mici de etilenoxid (2 moli) nu are loc formarea de polietilenglicol, lucru care se reflectă în valoarea gradului de etoxilare.

4. *Amine naftenice polietoxilate*

În tabelele 4 și 5 se dau rezultatele obținute la polietoxilarea fracțiilor aminelor naftenice (fracțiile C_{11}—C_{14} AN I) și amine naftenice (fracțiile C_{14}—C_{18} AN II) cu 2—18 moli etilenoxid.

Se observă o bună concordanță între gradul de etoxilare determinat spectrofotometric și numărul de moli de etilen oxid utilizat în reacție.

Tabela 4

Nr. crt.	Proba	Grad de etoxilare I.R.
1	AN I + 3 moli EO	2,6
2	AN I + 6 moli EO	6,4
3	AN I + 11 moli EO	10,4
4	AN I + 18 moli EO	18,0

Tabela 5

Nr. crt.	Proba	Grad de etoxilare I.R.
1	AN II + 3 moli EO	2,0
2	AN II + 6 moli EO	5,5
3	AN II + 12 moli EO	11,1
4	AN II + 14,6 moli EO	16,2

Concluzii

Cu ajutorul spectrelor de absorbție în infraroșu au fost studiați produșii rezultați de la polietoxilarea unor amine de tipul dodecilaminei și aminelor naftenice. Pe baza gradelor de etoxilare determinate printr-o metodă originală, bazată pe măsurarea benzii de la 1 130 cm^{-1}, datorită vibrațiilor legăturilor eterice, s-a observat:

— concordanța între numărul de moli de etilenoxid utilizat și gradul de etoxilare;

— prezența polietilenglicolului ca produs secundar

Bibliografie

1. Rouanet, J. și Blet, C., Informations Chim. **73**, 1972.
2. Drimuș, I. și Lupu, A. Rev. Chim., **4**, 1972 p. 213.
3. Siggia, S., Quantitative Organic Analysis, New York, 1966.
4. Schick, M., Nonionic Surfactants, Londra, cap. 2, 7, 1967.
5. Siggia, S., Starke, A. G., Garis, J. J. și Stahl, C. R., Analyt. Chem., **30**, 1958 p. 115.
6. Morgan, P. W., Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., **18**, 500 1946; CA. 40, 63668, 1946.
7. Szymanski, H. A. Interpreted Infrared Spectra, New York, 1967.
8. Flett, M. St. C. Characteristuc Frequencies of Chemical Groups in the Infrared, London, 1963.
9. Rao, C. N. R. Chemical Applications of Infrared Spectroscopy New York, 1963.
10. Bellamy, L. J. The Infrared Spectra of Complex Molecules London 1956.
11. Avram, M și Mateescu, G. D., Spectroscopie în infraroșu — aplicații în chimia organică, Ed. tehnică, București, martie, 1966.

Gr. Popa, A. Dăneț și I. Baciu

Studiul spectrofotometric al reacției paladiului cu dibenz-*p*-dioxin-2-aldoxima și dibenz-*p*-dioxin-2-acetiloxima prin extracție în benzen

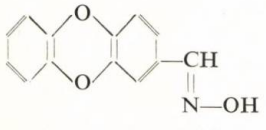
Prin marea lor selectivitate în reacția cu paladiu, oximele și-au găsit o largă aplicație în determinarea acestui element. Pînă în prezent, s-a lucrat însă mai mult cu 1,2-dioxime, sau cu monoxime care conțin, alături de grupării oximă, un atom cu proprietatea de a dona electroni (oxigen, sulf, azot, seleniu). Acestea pot forma combinații complexe sub formă de cicluri de cinci sau șase atomi, în care este inclus și paladiul, insolubile în apă, extractabile însă în solvenți organici. Aceste combinații complexe au structura generală PdR_2 (unde R este reactivul). Astfel, au fost propuse pentru determinarea gravimetrică și spectrofotometrică a paladiului: dimetil-glioxima (1, 2), α-furil-dioxima [3, 4], ciclohexandion-dioxima [5, 6] și altele.

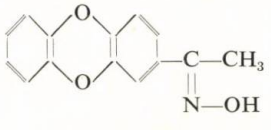
O mai mică atenție s-a acordat studiului reacției paladiului cu monoxime care dau naștere la combinații complexe cu structura generală PdR_2X_2 (unde R este reactivul, iar X un atom de halogen) și în care nu apar cicluri. Din această categorie de reactivi au fost aplicați la determinarea gravimetrică a paladiului: 2-tiofen trans-aldoxima [7], di-2-tienil-cetoxima [8], și β-furfur-aldoxima [9].

De asemenea, au fost preparați complecși ai clorurii de paladiu cu o serie de alchil-cetoxime (aceton-oximă, 3-pentanon-oximă, 4-heptanon-oximă, 5-nonanon-oximă) [10], care au structura generală PdR_2Cl_2. Aceste oxime permit extracția paladiului în cloroform, cu un randament ce variază între 90 și 100%. Autorii nu precizează, totuși, compoziția și structura complecșilor de paladiu formați de acești reactivi și care sînt extractabili în cloroform.

Studiul reacției paladiului cu 2-fenoxatiinil-aldoximă [11] a indicat, însă, posibilitatea formării cu monoxime a două tipuri de complecși, în funcție de raportul paladiu/reactiv. La un exces de paladiu din mediul de reacție precipită un compus cu raportul de combinare paladiu/reactiv de 1/2, greu solubil în solvenți organici nepolari (benzen, toluen, cloroform). La un exces de reactiv din mediul de reacție precipită un compus cu raportul de combinare paladiu/reactiv, mai mare de 1/2, solubil în solvenți organici nepolari.

În lucrarea de față s-a efectuat un studiu al reacției paladiului cu dibenz-*p*-dioxin-2-aldoximă și dibenz-*p*-dioxin-2-acetiloximă, care continuă, de fapt, cercetarea reacției paladiului cu monoxime ce conțin gruparea oximă grefată pe un heterociclu de dimensiuni mari. Formulele reactivilor sînt date mai jos:





Partea experimentală

Reactivi și aparate

— Soluții de clorură de paladiu în 0,1 N acid clorhidric și de azotat de paladiu în 0,1 N acid azotic, conținînd fiecare 100 μg Pd/ml și al căror titru a fost verificat gravimetric prin metoda cu dimetil-glioximă.

— Soluții 0,2% de reactivi în alcool.

— Acid azotic 2,5 N.

— Soluții ale următorilor ioni: Na, K, Cu(II), Ag(I), Au(III), Ca, Sr Ba, Zn, Cd, Hg(II), Al, Pb(II), ZrO(II), UO_2(II), Fe(II, III), Co(II), Ni(II), Ru(III), Os(VI), Rh(III), Ir(IV), Pt(IV), Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, EDTA, tartrat, citrat și sulfat.

— Soluție de azotat mercuric 60% în apă.

Măsurătorile de extincție au fost efectuate cu spectrofotometrele: VSU-1 Carl Zeiss Jena și Beckman Model DB. Spectrele în I.R. au fost obținute cu aparatul Perkin-Elmer 621.

Studiul reacției paladiului cu dibenz-p-dioxin-2-aldoximă și dibenz-p-dioxin-2-acetil-oximă

Paladiul formează, atît cu dibenz-*p*-dioxin-2-aldoxima, cît și cu dibenz-*p*-dioxin-2-acetil-oxima, două tipuri de complecși în funcție de raportul paladiu/reactiv. La un exces de paladiu din mediul de reacție precipită un compus cu raportul de combinare paladiu/reactiv de 1/2, de culoare galbenă, greu solubil în apă, alcool, acetonă, neextractabil în benzen sau cloroform. La un exces de reactiv din mediul de reacție precipită un compus cu raportul de combinare paladiu/reactiv mai mare de 1/2, insolubil în apă, însă extractabil în benzen sau cloroform.

Deoarece ionul de paladiu dă naștere la complecși destul de stabili cu ionii de clorură, s-a preferat ca în toate cazurile să se lucreze, fie cu soluții de azotat de paladiu, fie să se mascheze ionii de clorură, prin formarea clorurii de mercur puțin disociate la adăugarea de azotat de mercur.

Influența concentrației de acid azotic asupra extracției complexului de paladiu din mediu de acid azotic și azotat de mercur

Complexul de paladiu format de dibenz-*p*-dioxin-2-aldoximă se extrage cantitativ în benzen, de la *p*H 2, pînă la o concentrație a acidului azotic de 1,7 N, la o aciditate mai mare, reactivul dînd naștere la compuși intens colorați. Complexul de paladiu format de dibenz-*p*-dioxin-2-acetil-oximă este mai puțin stabil, extrăgîndu-se cantitativ în domeniul *p*H 2—0,6 N acid azotic. În toate cazurile s-a lucrat cu un exces de reactiv față de paladiu.

Modul de lucru. În cilindrii gradați de 50 ml, au fost pipetați 0,5 ml soluție de azotat de mercur, 0,15 ml soluție de clorură de paladiu și 1 ml alcool. După completarea cu apă la 9 ml, s-a adăugat 1 ml soluție de reactiv. Amestecul a fost lăsat să reacționeze timp de 60 min, după care s-a făcut o extracție cu 10 ml benzen agitînd 60'. Cu o pipetă, s-a scos o parte din extrasul benzenic, căruia i s-a măsurat

absorbția optică la 360 nm în cuve de 1 cm, față de o probă-martor ce nu conținea paladiu.

Studiul influenței cantității de alcool

În figura 1 se prezintă influența cantității de alcool asupra absorbției optice a extraselor benzenice în cazul utilizării reactivului dibenz-*p*-dioxin-2-aldoximă, iar în figura 2 se prezintă influența cantității de alcool asupra absorbției optice a extraselor benzenice în cazul utilizării reactivului dibenz-*p*-dioxin-2-acetil-oximă.

Curbele 1 reprezintă variația absorbției optice a extraselor benzenice conținînd reactivul, iar curbele 2 reprezintă variația absorbției optice a extraselor benzenice conținînd complexul de paladiu. În ambele cazuri, s-a lucrat respectînd modul de lucru dat mai sus, în primul caz introducîndu-se 15 μg paladiu, iar în cel de-al doilea caz, 40 μg paladiu. Din cele două figuri se poate vedea că în cazul utilizării dibenz-*p*-dioxin-2-aldoximei se obține o valoare constantă a absorbției optice a extraselor benzenice în domeniul de concentrație a alcoolului de 18—33%, iar în cazul utilizării dibenz-*p*-dioxin-2-acetil-oximei, în domeniul de concentrație a alcoolului de 19—29%. În toate cazurile, s-a lucrat la o concentrație de alcool de 20% și nu la concentrații mai mari, pentru a evita precipitarea unor săruri, ce poate avea loc la concentrații mai mari de alcool.

Studiul influenței cantității de azotat de mercur

În mediul de reacție se adaugă 0,5 ml azotat de mercur, în scopul de a masca ionii de halogen și pseudohalogen, prin formarea unor combinații puțin disociate ai acestora cu mercurul (II). Pe lîngă o reducere apreciabilă a acestor interferențe, ionul de mercur (II) determină și o mărire a absorbției optice a extraselor benzenice, probabil prin formarea unor complecși micști. Cantitatea de azotat de mercur poate fi variată, fără a se produce modificări în absorbția optică a extraselor benzenice, între 0,1—1 și ml și aceasta în funcție de prezența ionilor de halogen sau pseudohalogen în soluție.

Dependența extincției de lungimea de undă

În figura 3 se prezintă spectrele de absorbție în ultraviolet ale reactivilor. Curba 1 reprezintă spectrul de absorbție al dibenz-*p*-dioxin-2-aldoximei, iar curba 2 reprezintă spectrul de absorbție al dibenz-*p*-dioxin-2-acetil-oximei. Spectrele au fost obținute pentru soluții $1{,}32 \cdot 10^{-4}$M de reactiv în etanol, utilizînd cuve de 1 cm. Dibenz-*p*-dioxin-2-aldoxima prezintă un maximum principal la 248 nm și unul secundar la aproximativ 320 nm. Dibenz-*p*-dioxin-2-acetil-oxima prezintă un maximum principal la 244 nm și unul secundar la aproximativ 300 nm.

În figura 4 se prezintă spectrele de absorbție pentru extrasele benzenice ale dibenz-*p*-dioxin-2-aldoximei și complecșilor săi de paladiu, iar în figura 5 se prezintă spectrele de absorbție pentru extrasele benzenice ale dibenz-*p*-dioxin-2-acetil-oximei și complecșilor săi de paladiu.

Curba 1 reprezintă spectrul de absorbție al unei soluții $1{,}50 \cdot 10^{-4}$M de reactiv extras în benzen. Curba 2 reprezintă spectrul de absorbție al unei soluții $1{,}41 \cdot 10^{-5}$M complex de paladiu extras în

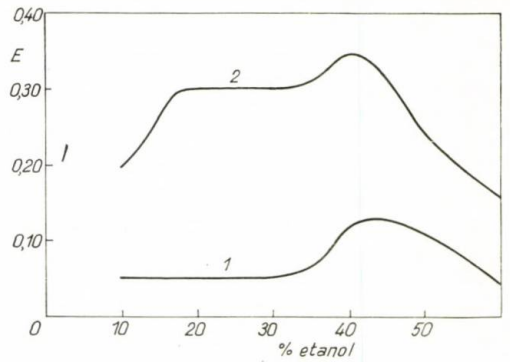


Fig. 1. Influența cantității de alcool asupra absorbției optice a extraselor benzenice în cazul utilizării reactivului dibenz-*p*-dioxin-2-aldoximă:
1 — proba martor; *2* — proba cu paladiu.

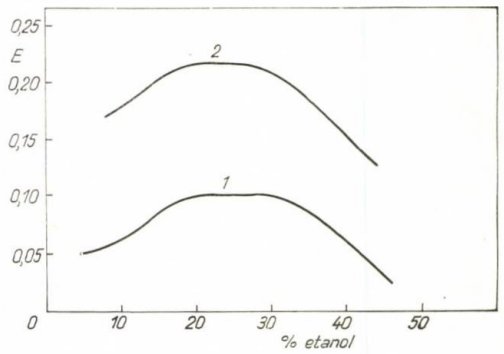


Fig. 2. Influența cantității de alcool asupra absorbției optice a extraselor benzenice în cazul utilizării reactivului dibenz-*p*-dioxin-2-acetil-oximă:
1 — proba martor; *2* — proba cu paladiu.

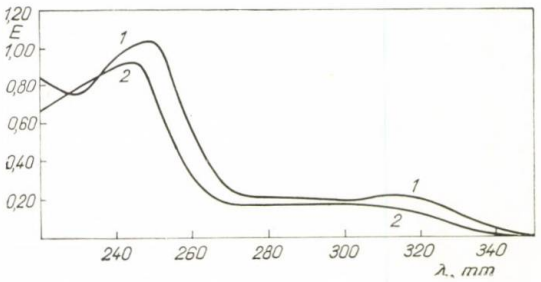


Fig. 3. Spectrele de absorbție în ultraviolet ale reactivilor:
1 — spectrul de absorbție în ultraviolet al unei soluții $1{,}32.10^{-4}M$ în etanol de dibenz-p-dioxin-2-aldoximă; *2* — spectrul de absorbție în ultraviolet al unei soluții $1{,}32.10^{-4}$ M în etanol de dibenz-*p*-dioxin-2-acetil-oximă.

benzen în absența ionilor mercur (II) și în care concentrația totală de reactiv este $1{,}5 \cdot 10^{-4}$M. Curba 3 reprezintă spectrul de absorbție al unei soluții $1{,}41 \cdot 10^{-5}$M, complex de paladiu extras în benzen, în prezența ionilor mercur (II) și în care concentrația totală de reactiv este $1{,}5 \cdot 10^{-4}$M.

Extrasul benzenic al dibenz-*p*-dioxin-2-aldoximei are un maximum de absorbție la 318 nm, complexul de paladiu extras în absența ionilor de mercur tot la 318 nm, iar cel extras în prezența ionilor de mercur la 322 nm. Extrasele benzenice ale dibenz-*p*-dioxin-2-acetil-oximei și ale complecșilor săi de paladiu prezintă un maximum de absorbție la 295 nm. În cazul ambilor reactivi, măsurătorile de extincție s-au

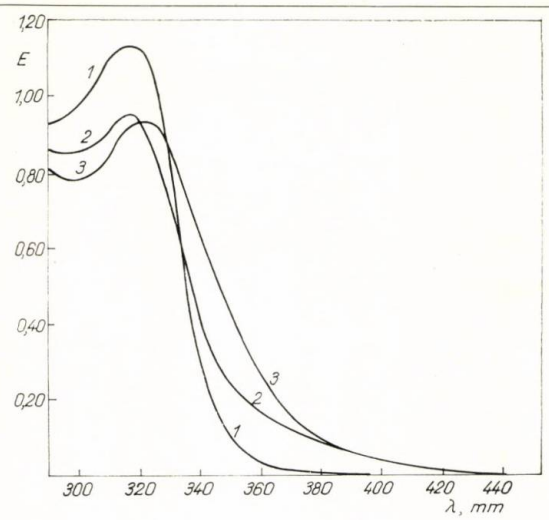


Fig. 4. Spectrele de absorbţie pentru extrasele benzenice ale dibenz-*p*-dioxin-2-aldoximei şi complecşilor săi de paladiu:

1 — 1,5.10^{-4}M reactiv extras în benzen; *2* — 1,41.10^{-6}M complex de paladiu extras în benzen în absenţa ionilor de mercur (II); *3* — 1,41.10^{-6}M complex de paladiu extras în benzen în prezenţa ionilor de mercur (II).

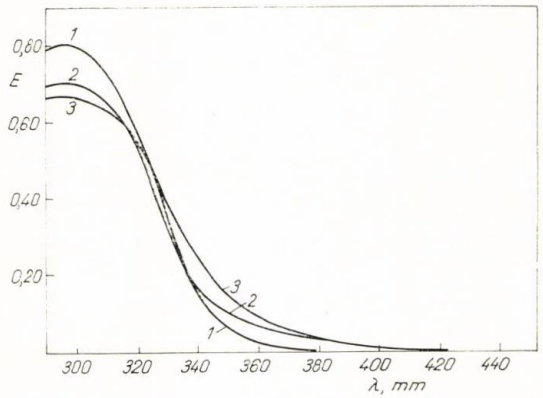


Fig. 5. Spectrele de absorbţie pentru extrasele benzenice ale dibenz-*p*-dioxin-2-acetil-oximei:

1 — 1,50.10^{-4}M reactiv extras în benzen; *2* — 1,41.10^{-6}M complex de paladiu extras în benzen în absenţa ionilor de mercur (II); *3* — 1,41.10^{-6}M complex de paladiu extras în benzen în prezenţa ionilor de mercur (II).

făcut la 360 nm, lungime de undă la care absorbţia reactivilor este mică.

Dependenţa extincţiei de concentraţia de paladiu

În cazul utilizării dibenz-*p*-dioxin-2-aldoximei se obţine o dependenţă liniară a extincţiei în funcţie de concentraţie în domeniul 0,20—6 μg Pd/ml. Coeficientul molar de extincţie are valoarea de 17.024. În cazul utilizării dibenz-*p*-dioxin-2-acetil-oximei se obţine o dependenţă liniară a extincţiei, funcţie de concentraţie, în domeniul 1—10 μg Pd/ml, cu un coeficient molar de extincţie de 5 107.

Influenţa diferiţilor ioni asupra extracţiei şi determinării paladiului

Se consideră că un ion metalic nu interferă, atunci cînd la raportul ion/paladiu maximum admis produce o eroare în determinarea concentraţiei de paladiu mai mică de 3%. În tabela 1 se dau rapoartele maxim admise pentru determinarea paladiului cu dibenz-*p*-dioxin-2-aldoximă.

Tabela 1

RAPOARTELE ION/PALADIU MAXIM ADMISE PENTRU DIFERIŢI IONI LA DETERMINAREA PRIN EXTRACŢIE A PALADIULUI CU DIBENZ-*p*-DIOXIN-2-ALDOXIMĂ

Ionul studiat	Raport ion/paladiu	Ionul studiat	Raport ion/paladiu
Na(I)	1000	Fe(II)	20
K(I)	10000	Co(II)	100
Cu(II)	1000	Ni(II)	500
Ag(I)	1000	Ru(III)	0,5
Au(III)	5	Os(VI)	0,6
Ca(II)	500	Rh(III)	50
Sr(II)	500	Ir(IV)	10
Ba(II)	500	Pt(IV)	10
Zn(II)	500	Cl^-	1500
Cd(II)	500	Br^-	1000
Hg(II)	20 000	I^-	100
Al(III)	200	SCN^-	20
Pb(II)	25	EDTA	100
ZrO(II)	100	Tartrat	500
UO_2(II)	500	Citrat	500
Fe(III)	250	Sulfat	1

Pentru studiul interferenţei metalelor, s-au întrebuinţat cloruri sau azotaţi ai acestora, iar pentru studiul interferenţei anionilor, s-au întrebuinţat sărurile lor cu metale alcaline.

Ruteniul(III), osmiul(VI) şi sulfatul interferă. Ruteniul şi osmiul pot fi îndepărtaţi în prealabil prin distilare. Interferenţa ionului sulfat poate fi eliminată prin precipitare, sub formă de sulfat de bariu.

Studiul compoziţiei complecşilor

Complecşi cu raportul de combinare paladiu/reactiv 1/2

Aceşti complecşi au fost preparaţi în felul următor: 0,3 g reactiv se dizolvă în 15 ml acetonă, la cald. Soluţia obţinută se toarnă peste o soluţie fierbinte de clorură de paladiu în 0,5 N acid clorhidric (aproximativ 50 ml), ce conţine o cantitate de paladiu cu 50% mai mare decît cea necesară formării complexului cu raportul de combinare 1/2. Precipită imediat un compus de culoare galbenă. Soluţia se fierbe timp de 20 min, apoi se filtrează pe creuzet G-4. Precipitatul se spală cu apă distilată, apoi se usucă la etuvă la 110°C.

Spectrele în I.R. ale complecşilor au fost obţinute în pastilă de iodură de potasiu. În general, spectrul în I.R. al complecşilor este asemănător cu cel al reactivilor. Apar în plus benzile de la 340 cm^{-1} şi 350 cm^{-1}. Aceste benzi au fost atribuite vibraţiei legăturii Pd-Cl, în conformitate cu datele din literatură [12, 13, 14], care arată că vibraţia legăturii Pd-Cl apare în domeniul 272—360 cm^{-1}. În cazul ambilor reactivi, se constată o scădere foarte pronunţată a intensităţii benzii de la 960 cm^{-1}, atribuită în cazul reactivului vibraţiei N=O, aceasta probabil datorită coordinării reactivului prin atomul de azot la paladiu.

În cazul reactivilor ν(OH) prezintă o bandă foarte largă la 3220 cm^{-1}. În cazul complecşilor de paladiu, această bandă îşi păstrează poziţia, fiind,

Tabela 2

DATE ANALITICE, PUNCTE DE TOPIRE ŞI ν(Pd-Cl) PENTRU COMPLECŞII CU RAPORTUL DE COMBINARE PALADIU/REACTIV 1/2

Compusul	Date analitice		Puncte de topire °C		ν(Pd-Cl) cm^{-1}
	teoretic Pd% N%	determinat Pd% N%	reactiv	complex	
$Pd(R_1)_2Cl_2$	16,85 4,43	16,66 4,35	191—3	234 desc	340
$Pd(R_2)_2Cl_2$	16,13 4,24	16,02 4,35	175—6	263 desc	350

R_1 — dibenz-*p*-dioxin-2-aldoximă
R_2 — dibenz-*p*-dioxin-2-acetil-oximă

de asemenea, intensă. Apare în plus o bandă la fel de intensă la 3400 cm^{-1}. Datorită faptului că în spectrul I.R. al complecşilor se conservă benzile de vibraţie ale hidroxilului şi cunoscînd că paladiul dă naştere în special la complecşi plan patratici, se poate trage concluzia că cei doi complecşi de paladiu sînt formaţi prin coordinarea a două molecule de oximă, prin atomul lor de azot la sarea simplă de paladiu $PdCl_2$. Această formulare este în concordanţă cu datele din literatură privind acest tip de complecşi de paladiu.

Complecşi cu raportul de combinare paladiu / reactiv mai mare de 1/2

Compoziţia acestor complecşi a fost determinată numai în soluţie aplicînd metoda variaţiilor continue a lui Job pentru soluţii izomolare [15]. În figura 6 se prezintă curbele Job obţinute prin formarea complecşilor dibenz-*p*-dioxin-2-aldoximei cu paladiu, în absenţa ionului mercur(II), precum şi în absenţa ionilor de halogen, pentru soluţii cu concentraţii de $1{,}86 \cdot 10^{-4}$M, $1{,}39 \cdot 10^{-4}$M şi $9{,}3 \cdot 10^{-5}$M. Curbele pline reprezintă curbele Job pentru extrasele benzenice, iar curbele punctate reprezintă curbele Job ale soluţiilor apoase (pentru concentraţii de $1{,}86 \cdot 10^{-4}$M şi $9{,}3 \cdot 10^{-5}$M); acestea din urmă sînt trasate numai parţial datorită apariţiei precipitatelor la concentraţii mai mari de paladiu, la concentraţii mici de paladiu apărînd numai o turbiditate a soluţiei a cărei absorbţie optică a fost măsurată. În figura 7 se prezintă curbele Job obţinute prin formarea complecşilor dibenz-*p*-dioxin-2-aldoximei cu paladiu, în mediu de azotat de mercur(II), pentru soluţii cu concentraţia de $1{,}86 \cdot 10^{-4}$M, $1{,}39 \cdot 10^{-4}$M şi $9{,}3 \cdot 10^{-5}$M.
Curbele pline reprezintă curbele Job pentru extrasele benzenice, iar curbele punctate reprezintă curbele

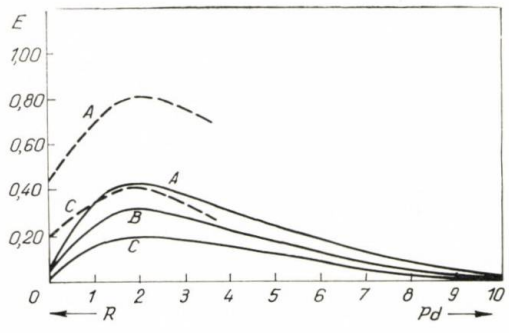


Fig. 6. Curbele Job obţinute prin formarea complecşilor în absenţa ionilor de mercur (II):
A — $1{,}86.10^{-4}$M; *B* — $1{,}39.10^{-4}$M; *C* — $9{,}3.10^{-5}$M.

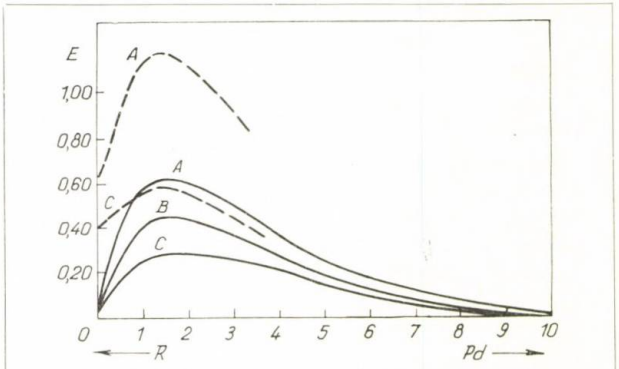


Fig. 7. Curbele Job obţinute prin formarea complecşilor în prezenţa ionilor de mercur (II):
A — $1{,}86.10^{-4}$M; *B* — $1{,}39.10^{-4}$M; *C* — $9{,}3.10^{-5}$M.

Job ale soluţiilor apoase (pentru concentraţii de $1{,}86 \cdot 10^{-4}$M şi $9{,}3 \cdot 10^{-5}$M), acestea din urmă fiind trasate numai parţial din motivele arătate mai sus. Cu dibenz-*p*-dioxin-2-acetil-oxima se obţin aceleaşi curbe Job, care, însă, nu au mai fost reproduse.

Din figura 6 se poate vedea că dibenz-*p*-dioxin-2-aldoxima formează cu ionii de paladiu un compus cu raportul de combinare paladiu/reactiv de 1/4. Figura 7 indică formarea unui compus cu raportul de combinare paladiu/reactiv mai mare de 1/4, probabil un compus mixt paladiu/reactiv/mercur. Încercările de a obţine aceşti complecşi în stare solidă din mediu de acid azotic nu au dat rezultat, complecşii descompunîndu-se foarte uşor. Lucrîndu-se în mediu de acid percloric, s-a reuşit izolarea unor complecşi cu raportul de combinare mai mare de 1/4, care urmează să fie studiaţi.

Bibliografie

1. Thompson, S. O., Beamish, F. E. şi Scott, M., Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. **9**, 1937, p. 420.
2. Nielsch, W., Z. Analyt. Chem. **142**, 1954, p. 30.
3. Reed, S. A. şi Banks, C. V., Proc. Iowa Acad. Sci. **55**, 1948. p. 267.
4. Menis, O. şi Rains, T. C., Analyt. Chem. **27**, 1955, p. 1 932.
5. Voter, R. C., Banks, C. V. şi Diehl, H., Analyt. Chem. **20**, 1948, p. 652.
6. Psehenitsyn, N. K. şi Ivonina, O. M., Zavod. Lab. **24** 1958, p. 1 185.
7. Tandon, S. G. şi Bhattacharya, S. C., Analyt. Chem **32**, 1960, p. 194.
8. Holland, W. J. şi Gerard, J., Analyt. Chem **38**, 1966, p. 919.
9. Hayes, J. R. şi Chandlee, G. C., Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. **14**, 1942, p. 491.
10. Holland, W. J., Dimenna, R. A. şi Walker, R. J., Mikrochim. Acta 1972, p. 183.
11. Popa, Gr., Dăneţ, A. F. şi Maior, O., Mikrochim. Acta 1973, p. 147.
12. Durig, J. R., Layton, R., Sink, D. W. şi Mitchell, B. R., Spectrochim. Acta **21**, 1965, p. 1 367.
13. Coates, G. E. şi Parkin, C., J. Chem. Soc. 1963, p. 421.
14. Kitching, W., Moore, C. J. şi Doddrell, D., Inorg. Chem. **9**, 1970, p. 541.
15. Job, P., An. Chim. **9**, 1928, p. 113.

✦ ✦ ✦

S. J. Rai, J.V.G. Krishnamurthy şi O. C. Saxena*

Microdeterminarea titrimetrică directă a cadmiului. I.
Microdeterminarea cadmiului şi plumbului în soluţie fără separare

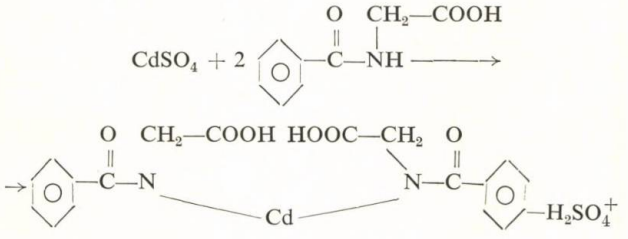
Literatura indică puţine metode în legătură cu determinarea cadmiului şi este practic inexistentă pentru determinarea amestecului de cadmiu şi plumb în soluţie fără separare.

Pînă acum cadmiul a fost determinat separat cu cadion [1], cu CDTA [2], cu 3-hidroxichromonă [3], prin titrări cu EDTA [4—6], cu complexon III [7], volumetric şi gravimetric cu tiocaprolactonă [8], iodometric [9], prin utilizarea dietilcarbamatului [10], spectrofotometric [11].

În această lucrare se prezintă determinarea microcantitativă a cadmiului prin titrarea directă cu acid hipuric utilizînd soluţie de roşu de congo ca indicator.

Din reacţia între cadmiu şi acidul hipuric se formează la pH = 6,7 un complex în raportul 1 : 2.

Se presupune că are loc următoarea reacţie:



Partea experimentală

Reactivii utilizaţi: acid hipuric (E. Merck); sulfat de cadmiu şi azotat de plumb (Analar B.D.N.); xylenol orange şi roşu de congo (B.D.N.).

Aparatură utilizată: micropipetă şi microbiuretă cu gradaţii de 0,01 ml.

Soluţiile standard de sulfat de cadmiu şi azotat de plumb au fost preparate prin dizolvarea unor cantităţi exact cîntărite în apă distilată, şi au fost în afară de aceasta standardizate prin titrare cu E.D.T.A. [4—6].

Soluţia standard de acid hipuric a fost preparată prin dizolvarea la cald a unei cantităţi exact cîntărite în apă distilată.

Soluţiile de xylenol orange şi roşu de congo au fost preparate prin dizolvarea a 0,1 g în 100 ml apă distilată.

Modul de lucru

Determinarea directă a cadmiului în absenţa plumbului

O cantitate cunoscută din soluţia standard de sulfat de cadmiu se introduce cu o micropipetă într-un pahar şi se diluează pînă la 30 ml prin adăugare de apă distilată. Se adaugă cîteva picături (2—3) din soluţia de roşu de congo pînă cînd soluţia capătă culoarea roşie.

Se adaugă apoi cu microbiureta soluţie standard de acid hipuric pînă cînd culoarea roşie a soluţiei se schimbă brusc în violet la sfîrşitul titrării.

Determinarea directă a cadmiului şi a plumbului în prezenţă

Un volum cunoscut din soluţiile standard de sulfat de cadmiu şi azotat de plumb se introduce cu micropipeta într-un pahar şi se adaugă 20 ml apă distilată sub agitare constantă.

În această soluţie se titrează mai întîi plumbul. Astfel se adaugă cîteva picături (2—3) din soluţia de xylenol oranj pînă cînd soluţia din pahar capătă culoarea roz. La această soluţie se adaugă cu microbiureta soluţie standard de acid hipuric pînă cînd culoarea roz a soluţiei se transformă brusc în galben deschis la sfîrşitul titrării.

Apoi în aceeaşi soluţie se titrează cadmiul, fără separare, adăugîndu-se soluţia de roşu de congo pînă cînd întreaga soluţie devine roşie, soluţia de acid hipuric este introdusă pînă cînd culoarea se schimbă brusc în violet la sfîrşitul titrării.

Rezultate şi discuţii

Rezultatele sînt prezentate în tabelele 1 şi 2.

Domeniile în care s-au estimat cadmiul şi plumbul sînt cuprinse între $22{,}40 \times 10^{-2}$ şi $56{,}00 \times 10^{-2}$ mg şi respectiv $41{,}28 \times 10^{-2}$ — $103{,}20 \times 10^{-2}$ mg.

Tabela 1

MICRODETERMINAREA CADMIULUI ÎN ABSENŢA PLUMBULUI

$CdSO_4$ 0,01 M ml.	Acid hipuric 0,0249 M ml.	Cantitatea de cadmiu luat $\times 10^{-2}$ mg	Cantitatea de cadmiu găsit $\times 10^{-2}$ mg	Eroare
0,2	0,16	22,48	22,40	—0,35
0,3	0,24	33,72	33,60	—0,35
0,4	0,32	44,96	44,80	—0,35
0,5	0,40	56,20	56,00	—0,35

În tabela 1 se arată că estimarea cadmiului s-a făcut separat prin titrare directă cu soluţie de acid hipuric la pH = 5,5 cu o eroare maximă de 0,35%.

În tabela 2 se arată rezultatele titrării plumbului şi cadmiului în prezenţă, la acelaşi pH = 5,5.

* Technical Laboratories, 15 Kanpur Road, ALLAHABAD — 211001 (U.P), INDIA.

Tabela 2

MICRODETERMINAREA CADMIULUI ŞI A PLUMBULUI ÎN PREZENŢĂ

$Pb(NO_3)_2$ 0,01 M ml	Acid hipuric 0,0249 M	Cantitatea de Pb luat × 10^{-2}	Cantitatea de Pb găsit × 10^{-2}	$CdSO_4$ 0,01 M ml	Acid hipuric 0,0249 M	Cantitatea de Cd luat × 10^{-2}	Cantitatea de Cd găsit × 10^{-2}
0,2	0,16	41,44	41,28	0,5	0,40	56,20	56,00
0,3	0,24	62,16	61,92	0,4	0,32	44,96	44,80
0,4	0,32	82,88	82,56	0,3	0,24	33,72	33,60
0,5	0,40	103,60	103,20	0,2	0,16	22,48	22,40

Într-un astfel de amestec plumbul a fost titrat mai întîi cu o soluţie de acid hipuric şi apoi în aceeaşi soluţie fără separare se titrează cadmiul cu acelaşi titrant. Eroarea maximă în cazul determinării plumbului a fost de 0,38%.

Deoarece complexul între cadmiu şi acid hipuric şi între plumb [12] şi acid hipuric se formează în raportul 1 : 2, valorile observate se împart la doi.

Această metodă este mai bună decît alte metode descrise anterior, deoarece ea constituie o simplă metodă titrimetrică directă care necesită un timp scurt.

Bibliografie

1. Truffert, L., Favart, M., Le Gall, Vvome. Am. Fals. Expertise. Chim. **60**, nr. 677, 1967, p. 275.
2. Khalifa, H., Z. Anal. Chem. **203**, nr. 3, 1964, p. 101.
3. Murata, A., Ito Takushi, Fujiyasu, K., Suzuki, T., Bunseki Kagaku, **15**, nr. 2, 1966, p. 143.
4. Kiss, T. A., Glasnik. Hem. Drustva. Beograd. **29**, nr. 5—6, 1964, p. 213.
5. Carmen, A., Diaz, R., Univ. San Marcos, Lima. **17**, nr. 1—2, 1966, p 66.
6. Singhal, G. K., Tandon, K. N., Talanta. **14**, nr. 11, 1967, p. 1 351.
7. Zobnina, A. N., Kislyakov, I. P., Zavodsk. Lab. **32**, nr. 2, 1966, p. 147.
8. Tomicka, H. S., Pozanowska, H., Tarasiewiez, M., Chem. Anal. Warsaw **12**, nr. 1, 1967, p. 175.
9. Amiel, J., Nortz, M., Bull. Soc. Chem. France. 1950, p. 226.
10. Sedirec, V., Vasak, V., Collection — Czechoslov. Chem. Communs. **15**, 1950 p. 52.
11. Otomo, M., Bull. Chem. Soc. Japan. **37**, nr. 4, 1964, p. 504.
12. Krishnamurthy, J. V. G., Saxena, O. C., U.A.R.J. Chem. **13**, nr. 3, 1970, p. 375.

G. E. Baiulescu şi I. Crăciun

Studii de extracţie în sistemul Au(III) –HCl–alcooli butilici

Utilizarea alcoolilor ca extractanţi pentru speciile anorganice n-a cunoscut o prea largă răspîndire în comparaţie cu alţi extractanţi, ca eterii, esterii, cetonele, aminele etc.

În general, alcoolii sînt folosiţi în aplicaţiile analitice ca diluanţi ai extractanţilor sau ca solvenţi ai chelaţilor formaţi. În acest sens, alcoolii derivaţi de la butan, în special alcoolul *n*-butilic [1, 2, 3], au cunoscut unele utilizări în determinarea spectrofotometrică a aurului cu diferiţi compuşi organici.

Cu toate acestea, dezvoltarea în ultimul deceniu a tehnicilor de separare şi concentrare, printre care şi extracţia lichid-lichid, a determinat pe unii cercetători să-şi îndrepte atenţia mai serios şi asupra acestei clase de compuşi.

Astfel, în ultimii ani au apărut lucrări care prezintă studii de separare a diferitelor specii anorganice prin extracţie cu alcooli superiori. În acest sens, se pot menţiona unele lucrări privind extracţia aurului cu diferiţi alcooli superiori ca, alcoolul di-2-etil-hexilic [4], alcoolul izoamilic [5—9], alcoolul decilic [10].

Plecînd de la aceste constatări, s-a întreprins un studiu sistematic al condiţiilor de extracţie a aurului cu alcooli derivaţi de la butan, în raport cu aciditatea soluţiei apoase şi în funcţie de concentraţia alcoolului în unii diluanţi organici.

Partea experimentală

Reactivi

— Acid tetraclorauric-$HAuCl_4 \cdot xH_2O$ (B.D.H.);
— Alcool *n*-butilic p.a. (Reactivul);
— Alcool sec-butilic p.a. (U.C.B.),
— Alcool terţ-butilic p.a. (Carlo-Erba);
— Benzen p.a. (Reactivul);
— Toluen p.a. (Reactivul);
— *p*-Xilen p.a. (Reactivul);
— Acid clorhidric 10N (Reactivul);
— KOH, hidrochinonă etc.

Modul de lucru

A fost preparată o soluţie-etalon de aur, folosind acidul tetraclorauric, căreia i s-a determinat concentraţia precisă prin metoda gravimetrică cu hidrochinonă.

Soluţia-etalon a avut o concentraţie de 200 μg Au/ml, fiind adusă la *p*H = 1 pentru o mai bună stabilitate a aurului.

Din această soluţie s-au luat cîte 5 ml care au fost aduşi în pîlnia de separare; intervalul de *p*H 1—5 a fost reglat cu ajutorul unei soluţii de KOH, iar intervalul de aciditate, mai mare de 0,1 N HCl,

cu soluţii etalon şi HCl concentrat. S-a lucrat cu raport de faze 1 : 1 (fază org.: fază apoasă), preechilibrînd, în prealabil, faza organică cu o soluţie clorhidrică, lipsită de cationi, de aceeaşi aciditate cu a soluţiei de lucru.

S-au folosit soluţii alcoolice de concentraţii 100%, 80%, 60%, 40%, 20% în benzen, toluen şi *p*-xilen.

Fazele au fost contactate viguros timp de 2 min, după care au fost aduse într-o fiolă de centrifugare realizată special în acest scop. Soluţiile au fost centrifugate timp de cîteva minute la 2500 rot/min, pînă la separarea completă a fazelor. După centrifugare, s-a separat faza apoasă şi i s-a determinat conţinutul în aur la spectrofotometrul de absorbţie atomică, Pye-Unicam SP-90, folosind o flacără aer-acetilenă şi $\lambda = 2428$Å. Prin diferenţă s-a calculat cantitatea de aur extrasă în faza organică.

Rezultate şi discuţii

Influenţa acidităţii asupra extracţiei

S-a studiat influenţa acidităţii asupra extracţiei aurului în intervalul de *p*H 5—1 şi, în continuare, la acidităţi crescătoare, pînă la limita de miscibilitate totală a alcoolului cu apa. Lucrîndu-se separat cu fiecare dintre cei trei alcooli butilici de concentraţie 100% şi urmărindu-se randamentul de extracţie în funcţie de *p*H şi N HCl, se constată creşterea randamentului de extracţie cu creşterea acidităţii soluţiilor apoase, pentru alcoolul *n*-butilic şi sec-butilic (fig. 1, 2.)

Alcoolul terţ-butilic 100% este total miscibil cu faza apoasă în domeniul de aciditate studiat (fig. 3).

Studiind comparativ rezultatele obţinute la extracţia aurului de primii doi alcooli, se constată, pe de o parte, că alcoolul *n*-butilic are un randament de extracţie mai eficient, atingînd valoarea 99,7%, pe cînd alcoolul sec-butilic ajunge pînă la un randament de extracţie de 95%.

Pe de altă parte, alcoolul *n*-butilic devine total miscibil cu faza apoasă la 2,5 N.HCl, pe cînd alcoolul sec-butilic la 0,1 N HCl; se vede deci, că alcoolul *n*-butilic permite un domeniu mai larg de extracţie şi o eficienţă mai bună.

Influenţa diluantului asupra extracţiei

La folosirea soluţiilor de alcooli în diluanţi organici, se constată, în primul rînd, deplasarea limitei de miscibilitate totală a alcoolului către valori mai mari de aciditate, o dată cu creşterea diluţiei alcoolului.

Alcoolul terţiar butilic capătă un domeniu în care nu prezintă miscibilitate totală, începînd cu concentraţia de 80% în diluantul folosit, domeniul său crescînd, de asemenea, o dată cu diluţia alcoolului.

În cazul folosirii toluenului ca diluant, se constată că la concentraţiile de 80 şi 60% ale alcoolilor *n*-butilic şi sec-butilic, pe lîngă deplasarea limitei de miscibilitate totală a alcoolului către valori mai mari de aciditate, are loc şi o lărgire a domeniului de aciditate în care există un randament optim de extracţie. La concentraţii de 40 şi 20% ale alcoolilor *n*-butilic şi sec-butilic, are loc o uşoară restrîngere a domeniului de aciditate optim extracţiei şi chiar o uşoară diminuare a randamentului de extracţie.

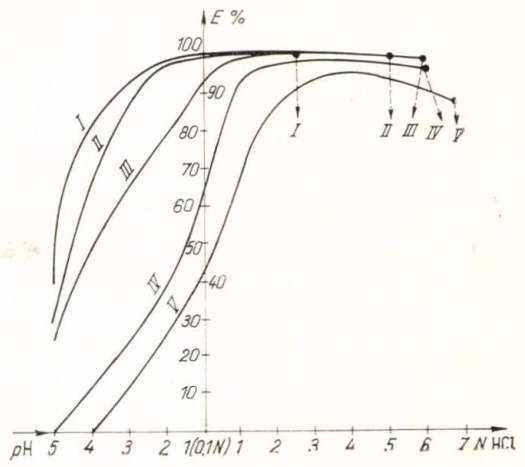


Fig. 1. Extracţia Au (III) cu *n*-butanol în toluen: *I* — *n*-butanol 100%; *II* — *n*-butanol 80%; *III* — *n*-butanol 60%; *IV* — *n*-butanol 40%; *V* — *n*-butanol 20%.

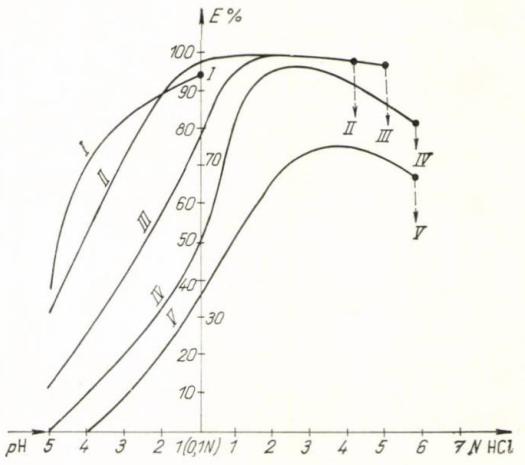


Fig. 2. Extracţia Au (III) cu sec-butanol în toluen: *I* — sec-butanol 100%; *II* — sec-butanol 80%; *III* — sec-butanol 60%; *IV* — sec-butanol 40%; *V* — sec-butanol 20%.

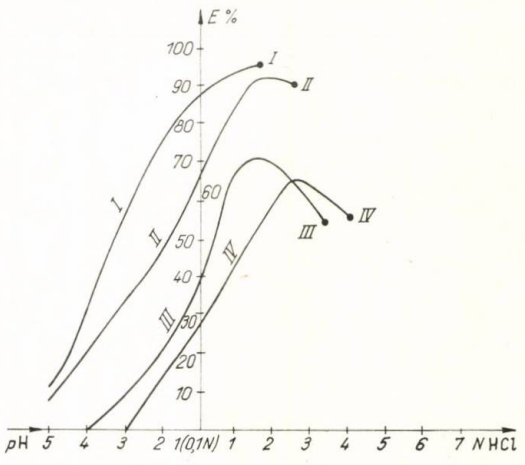


Fig. 3. Extracţia Au (III) cu terţ-butanol în toluen; *I* — terţ-butanol 80%; *II* — terţ-butanol 60%; *III* — terţ-butanol 40%; *IV* — terţ-butanol 20%.

Tabela 1

EXTRACȚIA AU (III) CU SEC-BUTANOL ÎN BENZEN

*p*H, N.HCl	% Alcool în benzen						
	100	80	60	40	20	0	
*p*H—5	37,30	18,50	0	0	0	0	Randament %
4	69,70	35,80	0	0	0	0	
3	76,10	49,40	12,40	8,10	0	0	
2	87,24	90,10	36,70	18,08	12,10	0	
1(0,1N)	94,90	93,40	81,80	52,50	31,80	0	
0,85	—	98,60	98,30	89,13	69,70	0	
1,65	—	98,50	98,80	97,26	74,11	0	
2,50	—	98,10	98,70	95,51	75,50	0	
3,35	—	97,40	98,10	96,18	76,80	0	
4,15	—	96,30	97,50	92,42	75,75	0	
5,00	—	—	97,00	90,53	72,45	0	
5,80	—	—	—	—	70,80	0	
6,65	—	—	—	—	—	—	

Tabela 2

EXTRACȚIA AU (III) CU TERȚ-BUTANOL ÎN BENZEN

*p*H, N.HCl	% Alcool în benezn						
	100	80	60	40	20	0	
*p*H—5	—	13,64	0	0	0	0	Randament %
4	—	36,40	11,00	0	0	0	
3	—	51,50	19,02	10,05	0	0	
2	—	70,60	43,03	18,50	8,03	0	
1(0,1N)	—	88,18	61,80	31,08	28,25	0	
0,85	—	93,60	83,50	49,60	50,41	0	
1,65	—	92,90	91,10	73,33	66,70	0	
2,50	—	—	90,65	65,81	65,42	0	
3,35	—	—	—	62,15	61,70	0	
4,15	—	—	—	—	56,20	0	
5,00	—	—	—	—	—	—	

Tabela 3

EXTRACȚIA AU(III) CU SEC-BUTANOL ÎN *p*-XILEN

*p*H, N·HCl	% Alcool în *p*-xilen					0	
	100	80	60	40	20		
*p*H—5	37,30	21,80	0	0	0	0	Randament %
4	69,70	40,00	10,05	0	0	0	
3	76,10	69,10	23,80	15,30	10,10	0	
2	87,24	83,60	36,18	31,60	23,65	0	
1(0,1N)	94,90	95,00	46,20	48,20	38,30	0	
0,85	—	98,30	85,86	60,15	50,81	0	
1,65	—	98,80	97,66	89,78	64,95	0	
2,50	—	98,45	98,18	96,66	72,00	0	
3,35	—	97,75	97,30	97,30	74,20	0	
4,15	—	96,85	96,80	96,60	75,38	0	
5,00	—	—	—	93,50	69,08	0	
5,80	—	—	—	—	64,08	0	
6,65	—	—	—	—	—	—	

Tabela 4

EXTRACȚIA AU(III) CU TERȚ-BUTANOL ÎN *p*-XILEN

*p*H, N·HCl	% Alcool în *p*-xilen					0	
	100	80	60	40	20		
*p*H—5	—	12,20	0	0	0	0	Randament %
4	—	25,00	9,16	0	0	0	
3	—	40,50	18,50	7,81	0	0	
2	—	68,00	26,20	18,25	12,21	0	
1(0,1N)	—	85,30	51,40	29,50	21,80	0	
0,85	—	92,13	76,52	52,80	39,15	0	
1,65	—	90,18	92,66	73,65	51,40	0	
2,50	—	—	86,74	66,00	65,75	0	
3,35	—	—	—	61,85	65,73	0	
4,15	—	—	—	—	60,28	0	
5,00	—	—	—	—	—	—	

Alcoolul terț-butilic prezintă numai cîteva puncte experimentale unde extracția este mai mare de 90% (cazul concentrației alcoolului de 80 și 60%).

Efectuînd extracții în aceleași condiții, dar folosind ca diluanți benzenul și *p*-xilenul, nu se constată deosebiri marcante asupra randamentului extracției (tabelele 1, 2, 3, 4 și fig. 4, 5). Se poate deci afirma că cei trei diluanți acționează în același sens asupra extracției, mărind eficacitatea sa.

Influența timpului de agitare a fazelor

S-a găsit că timpul optim de agitare a fazelor, pentru întreg domeniul de aciditate, în care s-a lucrat, este de 2 min. Cu toate acestea, în majoritatea cazurilor unde concentrația HCl este mai mare decît 0,1 N, extracția are loc în cîteva secunde, practic instantaneu, în special în domeniul de eficacitate maximă.

Capacitatea de extracție a extractantului

Pentru a determina capacitatea de extracție a alcoolilor folosiți, s-a lucrat cu raport de faze de 1 : 2,

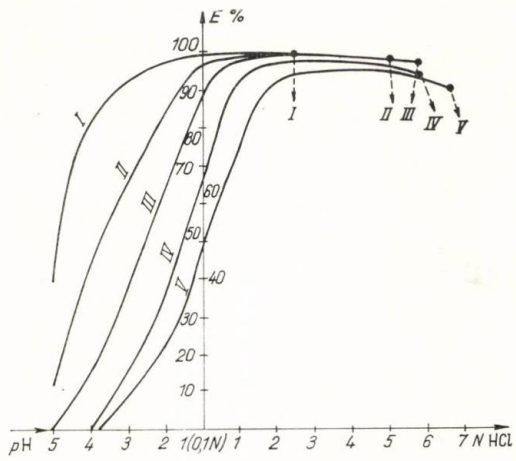


Fig. 4. Extracția Au (III) cu *n*-butanol în benzen:
I — *n*-butanol 100%; *II* — *n*-butanol 80%; *III* — *n*-butanol 60%; *IV* — *n*-butanol 40%; *V* — *n*-butanol 20%.

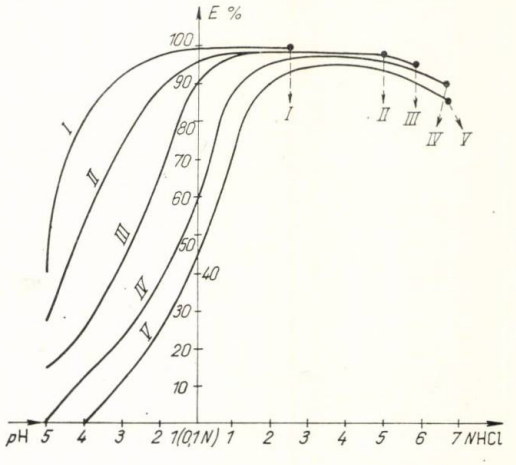


Fig. 5. Extracția Au (III) cu *n*-butanol în *p*-xilen:
I — *n*-butanol 100%; *II* — *n*-butanol 80%; *III* — *n*-butanol 60%; *IV* — *n*-butanol 40%; *V* — *n*-butanol 20%.

1 ; 3, 1 : 4, 1 : 5 etc. și cu o soluție de aur cu concentrația de 200 μg/ml, în domeniul randamentului optim al extractantului. S-a găsit că pînă la raportul de faze de 1 : 5, extracția este totală, obținîndu-se astfel capacitatea de extracție a alcoolului *n*-butilic de peste 1 mg Au/ml extractant.

Interferențe

S-a studiat influența unor specii anorganice asupra extracției aurului, lucrîndu-se în domeniul de aciditate cu eficacitate maximă, 0,1 — 3N · HCl și alcool 80% în toluen.

A fost studiată influența asupra extracției aurului a următorilor ioni: Cu^{2+}, Zn^{2+}, Te^{6+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pt^{6+}.

Încercările au fost făcute cu soluții conținînd 25 μg Au/ml și concentrații crescătoare din elementul respectiv, pînă la raportul de 1 : 1000.

Ionii Cu^{2+}, Zn^{2+}, Te^{6+}, Co^{2+}, Ni^{2+} și Pt^{6+}, cînd sînt prezenți în raport de pînă la 1 : 1000, nu interferă la extracția aurului, în schimb Fe^{3+} interferă începînd cu raportul de 1:1000.

Concluzii

Din examinarea datelor experimentale, se poate trage concluzia că alcoolii butilici se pretează la separarea și concentrarea aurului (III) din soluții clorhidrice, prin tehnica extracției lichid-lichid.

— Studiind comparativ rezultatele extracției Au (III) cu cei trei alcooli butilici, se observă că eficiența lor scade în ordinea: alcool *n*-butilic > alcool sec-butilic > alcool terț-butilic.

— Randamentul optim de extracție este de peste 98%, în cazul alcoolilor *n*-butilic și sec-butilic, în timp ce alcoolul terț-butilic prezintă un domeniu restrîns de aciditate în care randamentul extracției este de peste 90%.

— Eficiența extracției crește cînd alcoolii respectivi sînt folosiți în diluanți organici ca, benzen, toluen, *p*-xilen, obținîndu-se randamente bune și domenii de aciditate mai largi pentru extracție, la concentrații de 60—80% extractant în diluant.

— Alcoolii butilici extrag aurul practic instantaneu, avînd o capacitate mare de extracție, peste 1 mg Au/ml extractant.

— Ionii, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Te^{6+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pt^{6+} nu deranjează extracția aurului, atunci cînd se află în raport de pînă la 1 : 1000, pe cînd Fe^{3+} interferă ncepînd cu raportu l de 1 : 100.

Bibliografie

1. West, P., Coy, T. C. Anal. Chem., **27**, 1955, p. 1 820.
2. Clem, R. G., Hauffman, E. H. Anal Chem., **37**, 1965, p. 1 155.
3. Soules, D., Holland, W. J. Mikrochim. Acta, **4**, 1971, p. 565.
4. Orlandini, K. A., Wahlgreen, M. A., Barelay, J. Anal. Chem. **37**, 1965, p. 1 148.
5. Zviaghințev, O. E., Zaharov-Nartisov, O. I., Zh. Prikl. Khim., **30**, 1960, p. 55.
6. Lopatin, G. S., Plaksin, I. N., Tsvet. Metal, **4**, 1961, p. 87.
7. Armeanu, V., Băloiu, M. L., Rev. Roum. Chim., **15**, nr. 7, 1970, p. 1 057.
8. Ripan, R., Marcu, M., Cordiș, V., Rev. Chim., **15**, nr. 11, 1964, p. 684.
9. Krilov, Yu. A., Rakovskii, E. E., Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk., Ser. Khim. Nauk. **4**, 1970, p. 38.
10. Kuzmin, N. M., Vlasov, V. S., Bokova, T. A., Zh. Anal. Khim., **27**, 1972, p. 1 807.

C. Manoliu și Bălașa Tomi

Unele aspecte ale comportării titanului în flacără de protoxid de azot-acetilenă, la determinarea sa prin spectrofotometrie de absorbție atomică

Este deja binecunoscut că titanul se poate analiza numai în flăcările de protoxid de azot-acetilenă, datorită faptului că sărurile sale disociază numai la temperaturi mari [1—3].

În tehnica de lucru a folosirii flăcărilor de protoxid de azot- acetilenă se poate afirma acum că există trei tipuri de flăcări destul de distincte, atît ca aspect, cît și prin proprietățile pe care le conferă flăcării în scopul analitic urmărit, și anume: flăcări sărace în acetilenă, flăcări normale în acetilenă și flăcări bogate în acetilenă [4].

Flacăra normală de protoxid de azot-acetilenă, are aspectul unei flăcări în care se pot distinge trei zone:

a) Zona primară de reacție de un albastru deschis intens;

b) O zonă îngustă roșie, numită și „pana roșie";

c) O zonă exterioară mult mai mare și albăstruie.

Celelalte două tipuri de flăcări se deosebesc destul de ușor prin aceea că în „flacăra săracă" în acetilenă, „pana roșie" este practic imperceptibilă, pe cînd în „flacăra bogată" în acetilenă, ,,pana roșie" ocupă practic toată zona a treia, dînd flăcării un aspect roșu-gălbui.

La dozarea titanului cu ajutorul flăcărilor de protoxid de azot-acetilenă prin absorbție atomică, se indică folosirea unor flăcări bogate în acetilenă [4], motivîndu-se aceasta prin aceea că la temperatura ridicată a acestei flăcări (cca. 3000°C) ar exista carbon liber care ar ușura reacțiile de tipul:

$$MeO + C \rightleftarrows Me + CO$$

reacție care împiedică formarea oxizilor greu disociabili.

Existența a trei tipuri de flăcări de protoxid de azot-acetilenă impune stabilirea unui raport între protoxidul de azot și acetilenă pentru care să se obțină un maxim de absorbție la determinarea titanului, deci o sensibilitate de decelare cît mai mare.

De asemenea această limită de decelare ar putea fi mărită prin procedeul clasic folosit în practica fotometriei de flacără, și anume prin adaosul de solvenți organici în soluțiile în care se determină titanul.

Aceste două deziderate au fost urmărite în lucrarea de față.

Partea experimentală

Aparatura folosită

Spectrofotometru de absorbție atomică SP 90 A UNICAM.

Accesoriu special pentru lucru cu amestecul gazos de protoxid de azot-acetilenă SP 94.

Lampă cu catod scobit pentru titan-UNICAM.

Compresor pentru aer SP 93.

Înregistrator grafic SP 22.

Arzător pentru absorbție atomică pentru N_2O/C_2H_2.

Condiții de înregistrare

λ = 364,27 nm; deschiderea fantei = 0,15 mm; curent lampă Ti = 15 mA; sensibilitate mică; amplificare = 4; atenuare = 2; flacără de N_2O/C_2H_2; debit de protoxid de azot = 5 l/min (menținut constant); debit de acetilenă = stabilit experimental, variabil între 3 și 5 l/min (sub 3 l/min nu se poate lucra fiind pericol de explozie); înălțimea arzătorului = stabilit experimental (1,10 cm) fără filtru.

Pentru toate măsurătorile experimentale s-a folosit o soluție de titan cu un conținut de 10,5 mg/100 cm³ (105 ppm Ti), obținute din oxid de titan spectral pur J.M.435.

În prima parte a experiențelor s-a urmărit variația absorbției atomice, păstrînd debitul de protoxid de azot constant la 5 l/min și variind debitul de acetilenă între limitele posibile cuprinse între 3,4 l/min și 4,8 l/min. Datele experimentale obținute sînt redate în tabela 1, figura 1 redînd grafic cele arătate în tabelă.

Tabela 1

Debitul de acetilenă l/min	Diviziuni galvanometru (100-a)
3,4	0,0
3,6	1,0
3,8	2,0
4,0	7,0
4,1	10,0
4,2	20,0
4,3	30,0
4,4	42,0
4,5	47,0
4,6	50,0
4,7	40,0
4,8	34,0

Din datele experimentale obținute, se observă imediat că în flăcările sărace în acetilenă, aproape că nu se constată o absorbție atomică pentru titan, sau aceasta este foarte mică. O dată cu creșterea debitului de acetilenă, absorbția atomică crește vertiginos, atingînd un maxim pentru o flacără bogată în acetilenă.

Totuși se observă că îndată ce excesul de acetilenă trece de un anumit „prag", începe o scădere bruscă a absorbției atomice.

De aici se poate trage concluzia firească, că există un debit optim de acetilenă la care se obţine un maxim al absorbţiei.

Se poate astfel admite că o flacără bogată în acetilenă, deci o flacără în care există un exces de carbon, împiedică formarea oxizilor de titan foarte greu disociabili termic, dar în acelaşi timp un exces prea mare de acetilenă, deci care aduce după sine un exces mare de carbon poate favoriza de astă dată, formarea de carbură de titan, mult mai greu disociabilă decît oxidul, ceea ce ar explica diminuarea mai rapidă a absorbţiei în acest caz.

De o mai mică importanţă, dar deloc neglijabilă, o constituie regiunea din flacără care este străbătută de fascicolul de radiaţii emis de lampa cu catod scobit şi care aduce după sine modificări în valorile absorbţiei atomice. De regulă această regiune se stabileşte prin modificarea înălţimii arzătorului faţă de fascicolul de radiaţii şi un reper dat al aparatului.

Experimental se constată că există un domeniu destul de larg în care „maximul de absorbţie atomică" rămîne constant. În tabela 2 sînt redate datele experimentale obţinute, adică valorile absorbţiei atomice obţinute pentru diferite înălţimi ale arzătorului în limitele constructive ale aparatului folosit şi în condiţiile unui raport de protoxid de azot/acetilenă pentru care s-a obţinut maximul de absorbţie.

O dată stabilite condiţiile de debit pentru acetilenă, cît şi înălţimea optimă a arzătorului, se poate trece la trasarea curbei de calibrare. Aceasta s-a făcut odată cu soluţii apoase de Ti, şi în tabela 3 sînt prezentate datele experimentale, curba fiind redată în figura 2. (Curba nu trece prin origine, deoarece aducerea în soluţie a titanului s-a făcut prin topitură cu pirosulfat de potasiu a bioxidului de titan). A doua curbă de calibrare a fost trasată cu soluţii de titan cu un conţinut de 70% format dintr-un amestec de 10 p. acid

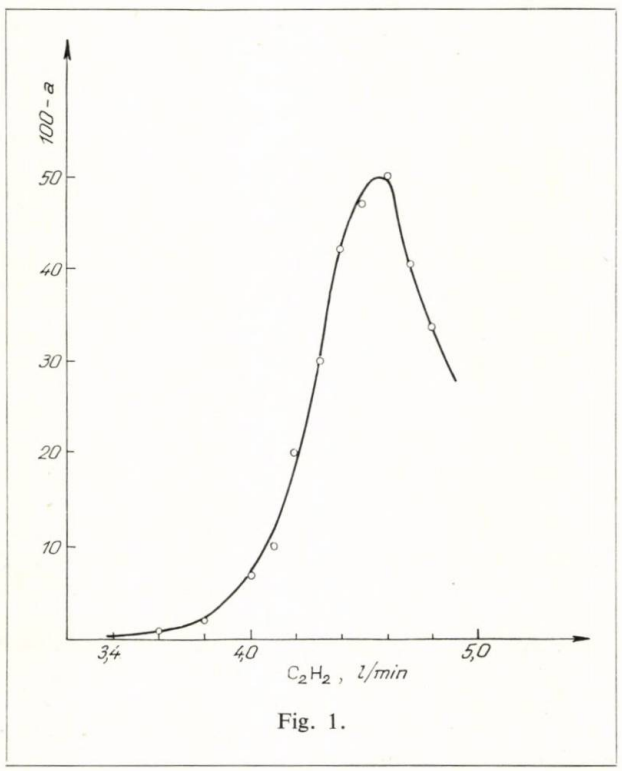


Fig. 1.

Tabela 2

Înălţimea arzătorului, cm	Diviziuni galvanometru (100-a)
0,25	24
0,40	36
0,60	43
0,90	48
1,00	50
1,20	50
1,50	48
1,76	46
1,80	40
2,00	36
2,20	35

acetic şi 90 p. alcool metilic. Tabela 4 redă datele experimentale obţinute, iar curba de calibrare este prezentată în figura 3.

Comparativ din punctul de vedere al proprietăţilor fizice cele două soluţii, cea apoasă şi cea organică se deosebesc după cum urmează:

	Soluţia apoasă	Soluţia organică
Densitatea:	0,9922 g/cm³	0,8521 g/cm³
Tensiunea superficială:	76,65 dyne/cm²	30,98 dyne/cm²

deosebiri foarte pregnante, încît practic era de aşteptat ca în condiţii de lucru identice să se obţină o creştere a limitei de sensibilitate de 2—5 ori. Or, experienţa

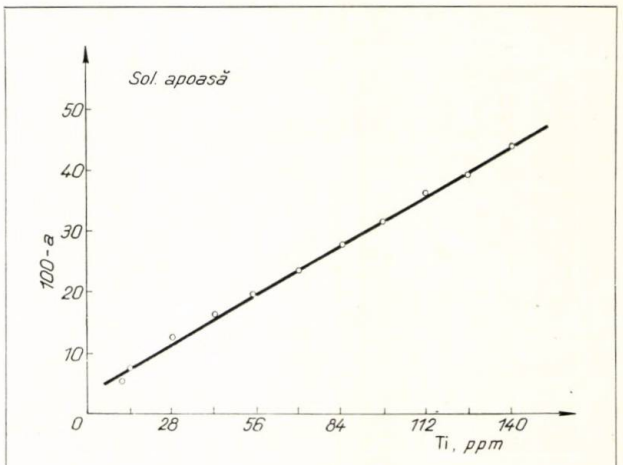


Fig. 2.

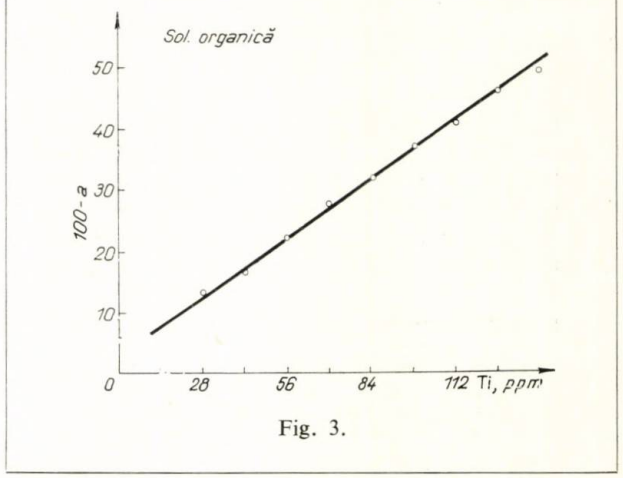


Fig. 3.

Tabela 3

Titan .p.m. (x)	Diviziuni galvanometru (100-a) (y)	Ecuația curbei pentru soluția apoasă
10,5	5,6	
14,0	7,5	
28,0	12,5	
42,0	16,0	$y = 3{,}40 + 0{,}29 \times$
56,0	19,5	$s = 0{,}20$
70,0	23,5	
84,0	27,5	
98,0	32,0	
112,0	36,0	
126,0	40,0	
140,0	44,0	

a arătat că între cele două curbe de calibrare (cea cu soluții apoase și cea cu soluție organică) pentru titan, nu există deosebiri semnificative. Panta ceva mai mare a curbei de calibrare pentru soluții organice (m = 0,33) față de panta curbei de calibrare pentru soluții apoase (m = 0,29) fiind în limita erorilor experimentale (0,04).

Pentru a elucida această lipsă de creștere în sensibilitate a soluțiilor organice de titan, în comparație cu soluțiile apoase în condițiile de lucru care oferă maximum de absorbție și în contradicție cu indicațiile de literatură s-au făcut o serie de încercări, și anume modificînd debitele de acetilenă în cazul măsurătorilor cu soluțiile organice de titan. Datele experimentale sînt redate în tabela 5 și figura 4. Rezultatele obținute au arătat că numai în „flăcările normale" în acetilenă se obține o creștere substanțială în intensitatea absorbției atomice pentru soluțiile organice de titan în comparație cu soluțiile apoase, și anume de circa 2 ori.

Cu cît crește debitul de acetilenă, cu atît diferențierile devin mai șterse.

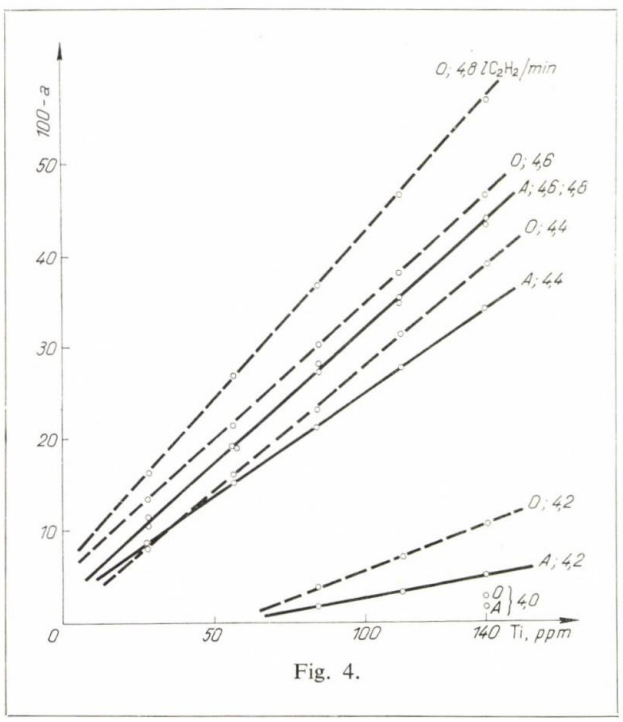


Fig. 4.

De aici se poate trage imediat concluzia că adaosul de solvent organic, aduce de fapt un adaos de carbon în flacără. Cît timp această flacără este săracă în acetilenă, adaosul de substanță organică urcă sensibil absorbția, o dată ce flacăra este suficient de bogată în acetilenă, deci în carbon, rolul solventului organic scade considerabil, micile diferențieri putînd fi de astădată atribuite într-adevăr diferențierilor fizice pregnante între cele două soluții (apoasă și organică).

Un singur lucru rămîne mai dificil de explicat, și anume o dată ce se depășește pragul optim al debitului de acetilenă, cînd în soluțiile apoase se constată o diminuare accentuată a absorbției, în cazul soluțiilor organice se constată dimpotrivă o creștere ceva mai substanțială, departe însă de creșterea observată în cazul flăcărilor normale. Este posibil ca acest lucru să se datoreze complexității mult mai mari a reacțiilor care au loc în flacără în prezența substanțelor organice și care întîrzie probabil acea diminuare. În condițiile oferite de aparat nu a fost posibil să se urce debitul de acetilenă peste 5 l/min pentru a urmări mai departe comportarea absorbției în prezența adaosului de soluții organice.

Tabela 4

Titan p.p.m. (x)	Diviziuni galvanometru (100-a) (y)	Ecuația curbei pentru soluția organică
28,0	13,0	
42,0	17,0	
56,0	22,0	
70,0	27,5	$y = 3{,}87 + 0{,}33$ x
84,0	32,0	$s = 0{,}21$
98,0	37,0	
112,0	41,0	
126,0	46,0	
140,0	49,5	

De reținut că s-au efectuat măsurători de absorbție, fără soluții de titan, pentru a elimina o eventuală absorbție datorată particulelor de carbon în flăcările bogate în acetilenă care ar fi putut influența rezultatele măsurătorilor. Cu toate modificările de debite de acetilenă, absorbția măsurată la $\lambda = 364{,}27$ nm a oscilat pentru (100 — a) = 0 pînă la 1, deci în limitele erorilor experimentale ale oscilațiilor date de instrumentul de măsură, ceea ce a arătat că practic nu există în condițiile de lucru alese o absorbție datorată carbonului liber din flacără.

Discuții și concluzii

Din datele experimentale prezentate se pot trage următoarele concluzii:

a. Pentru determinarea titanului în soluții apoase există un raport optim între protoxidul de azot/acetilenă pentru care se obține maximum de absorbanță, caracterizat printr-o flacără bogată în acetilenă, fără însă a depăși o limită peste care absorbanța scade vertiginos.

b. Zona din flacără prin care trec radiațiile emise de lampa cu catod scobit, trebuie să se găsească de regulă deasupra „penei roșii" din flacăra normală, lucru ce se obține ușor prin reglarea înălțimei arzătorului pentru un maximum de absorbție.

Tabela 5

Debit de acetilenă l/min	Titan p.p.m.	Diviziuni galvanometru		Diferențe
		soluția apoasă (100-a)	soluția organică (100-a)	
3,8	140	0,0	1,0	+1,0
4,0	140	1,5	2,5	+1,0
4,2	112	3,5	7,0	+4,0
4,2	140	5,0	10,5	+5,5
4,4	56	15,0	16,0	+1,0
4,4	84	21,5	23,0	+1,5
4,4	112	28,0	31,5	+3,5
4,4	140	34,0	39,0	+5,0
4,6	28	10,5	13,5	+3,0
4,6	56	19,5	21,5	+2,0
4,6	84	28,0	30,0	+2,0
4,6	140	43,5	46,5	+3,0
4,8	28	11,0	16,5	+5,5
4,8	56	19,5	27,0	+7,5
4,8	84	27,0	37,0	+10,0
4,8	140	44,0	57,0	+13,0

c. Particulele de carbon din flacăra bogată în acetilenă nu prezintă fenomene de absorbție la $\lambda = 364{,}27$ nm.

d. Adaosul de substanțe organice, care conferă proprietăți fizice deosebite soluțiilor, nu modifică absorbția în flăcările bogate în acetilenă în care se obține o absorbție maximă în soluțiile apoase. Adaosul de substanțe organice duce la o creștere a absorbției numai în flăcările normale în acetilenă. De aici se poate afirma cu certitudine că adaosul de substanțe organice se manifestă prin apariția unui exces de carbon în flacără, carbon care împiedică formarea oxizilor greu disociabil termic. Aceasta fiind de fapt principala cauză a creșterii sensibilității la determinarea elementelor în flacără prin adaos de substanțe organice, efectele produse de proprietățile fizice ale acestor soluții fiind doar efecte secundare complimentare.

Bibliografie

1. Chakrabarti, C. L., Magee, R. J., Wilson, C. L., Talanta, **10**, nr. 57, 1963.
2. Angino, E. E., Gale, Billings, K., Atomic Absorption spectrometry in Geology. Elsevier Publishing Company 1967, p. 33.
3. * * * Analytical methods for Atomic Absorption Spectrophotometry PERKIN-ELMER Norwalk, Connecticut USA 1971 (Standard Condition).
4. Kirbricht, G. F., Peters, M. K., West, T. S. Talanta, **14**, 1967, p. 789.

Agneta Bâtcă și M. Ionescu

Determinarea concomitentă a cationilor metalelor grele în apele reziduale industriale

Apele reziduale care părăsesc unele instalații ale industriilor minieră, chimică sau a metalurgiei neferoase și deversează în cursurile naturale de ape, conțin cationi de metale grele (cupru, zinc, plumb, mangan, fier etc.) care constituie o sursă de poluare, dacă depășesc o anumită limită de concentrații consemnate în STAS-urile privind calitatea cursurilor de ape naturale [1].

Metodele de analiză prevăzute de STAS-urile, în vigoare [2] ca și cele aplicate în mod curent în laboratoare, peste prevederile acestora, folosesc pentru determinarea cationilor menționați metode diferite, ca cea colorimetrică (pentru cupru, zinc, plumb etc.), complexonometrică (pentru zinc, fier etc.), polarografică (pentru cupru, zinc, plumb etc.) etc.

Aceste metode prezintă unele neajunsuri majore. Astfel, prezența unor cationi într-o proporție ce depășește anumite limite împiedică reacțiile de culoare pentru metoda colorimetrică; necesitatea evaporării la sec a unor volume relativ mari de ape reziduale ca și vehicularea unor cantități mari de mercur, reprezintă inconveniente ale metodei polarografice etc. Există, de asemenea, dezavantajul necesității folosirii mai multor metode de analiză pentru determinarea cu precizia cerută a diferiților cationi prezenți în probe în concentrații diferite.

Ținînd seama de caracteristicile analitice, ale apelor reziduale industriale considerate, și anume conținut de cationi ai metalelor grele variind între limite foarte largi, în general între 10^{-2} și 50 mg/l și în proporții care diferă foarte mult de la o apă la alta (tabela 2), precum și de necesitatea determinării tuturor cationilor metalelor grele conținute în probă, s-a elaborat o metodă spectrografică de analiză, în care, pentru concentrarea cationilor din ape se practică reținerea lor pe o rășină cationică, iar determinarea lor se face din cenușa rezultată în urma arderii și calcinării la greutate constantă a rășinii încărcate cu cationi.

Metoda este avantajoasă față de cele aplicate în prezent, în primul rînd prin faptul că permite determinarea concomitentă din cenușă a tuturor cationilor metalelor grele prezenți în probă.

Scopul principal urmărit în această lucrare este determinarea conținutului de cationi în apele reziduale, pînă la limita admisă de STAS-ul în vigoare, privind calitatea cursurilor de ape naturale [1].

Partea experimentală

Aparatura utilizată

S-a lucrat cu un spectrograf tip PG-S_2, cu dispersie mare.

Reţinerea cationilor s-a făcut în coloniţe de sticlă cu diametrul de aproximativ 10 mm, prevăzut în partea superioară cu un rezervor pentru lichid şi la partea inferioară cu o clemă Hoffmann pentru reglarea debitului.

Calcinarea s-a făcut în cuptor electric la temperatura de aproximativ 900°C.

Reactivii folosiţi

— Soluţie 15% de acid clorhidric, preparat din acid clorhidric concentrat de puritate spectroscopică şi apă bidistilată.

— Cationit puternic acid, polistirenic, de tipul Amberlite IR-120, Dowex 50, Vionit CS-2 etc.

— Negru eriocrom T, în amestec cu clorură de sodiu în proporţie de 1:50 sau 1:100.

— Soluţie tampon amoniacală pH = 9. . .10 [3].

— Dolomit.

— Oxid de cupru, solid, de puritate spectroscopică.

— Oxid de zinc, solid, de puritate spectroscopică.

— Oxid de plumb solid, de puritate spectroscopică.

— Oxid de mangan solid, de puritate spectroscopică.

— Oxid feric solid, de puritate spectroscopică.

Calculul cantităţii de cationit necesară pentru o probă

La calcularea cantităţii de cationit necesară unei determinări, se ţine seama de faptul că, din anumite considerente expuse mai departe, metoda prevede reţinerea integrală a tuturor cationilor, inclusiv a celor de calciu şi magneziu, care sînt conţinuţi într-o proporţie mult mai mare decît cationii metalelor grele (tabela 1). Ca urmare, la calcularea cantităţii

Tabela 1

PROPORŢIA CATIONILOR CONŢINUŢI ÎN APELE REZIDUALE DE MINĂ

Mina	Conţinutul de cationi în mechiv-g/l		
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cationi de metale grele (sumă)
Moldova Nouă	6,5	1	0,1
Bocşa	10	4,5	0,03
Gura Barza	16	5	0,1

de cationit se poate ţine seama numai de conţinutul de calciu şi magneziu şi se poate folosi un coeficient de siguranţă.

Concentraţia de calciu şi magneziu în probe se poate determina complexonometric [3].

Dacă E_C este numărul de mechiv-g de calciu şi magneziu dintr-un ml de apă reziduală, volumul de cationit (V_c), în ml, se calculează din relaţia:

$$V_c = 1{,}25 \frac{E_C}{e_c} V_p \qquad (1)$$

în care e_c este capacitatea de schimb ionic a răşinii, exprimată în mechiv-g/ml şi V_p — volumul probei de apă, exprimat în ml.

Se adoptă un coeficient de siguranţă de 25%.

În cazul în care capacitatea de schimb a cationitului se exprimă în mg CaO/ml, formula 1 devine:

$$V_c = 1{,}25 \frac{G_{CaO}}{e_c} V_p \qquad (2)$$

în care G_{CaO} reprezintă titrul în CaO a probei de analizat.

Pregătirea cationitului pentru determinare

Din datele de literatură [4, 5], ca şi din determinările preliminare făcute pe amestecuri standard, a rezultat că răşinile puternic acide, polistirenice, de tipul Amberlite IR-120, din care face parte şi analogul românesc Vionit CS-2, aduşi în formă H, reţin cationii menţionaţi, din soluţii, la pH-ul cuprins între 5 şi 7.

Trecerea cationitului în formă H, ca şi îndepărtarea eventualelor urme de cationi ai metalelor grele conţinute de către acesta, se face prin spălarea stratului de cationit, în condiţii dinamice, cu o soluţie 15% (aproximativ 4,5 molară) de acid clorhidric.

Din datele de literatură rezultă că la această concentraţie a acidului clorhidric, cationii metalelor grele consideraţi, sînt complet eluaţi [4].

Verificarea prin analiză spectrală a prezenţei cationilor menţionaţi în cationitul astfel pretratat a indicat absenţa lor totală.

Cantitatea de acid consumată la spălarea cationitului este aproximativ de 10 ml/ml răşină.

Pregătirea probelor

Probele de ape reziduale se aduc în condiţiile cerute de metoda de determinare.

Dacă ele conţin suspensii, se filtrează pe un creuzet filtrant sau hîrtie de filtru de porozitate corespunzătoare, astfel încît să se obţină o soluţie perfect limpede.

Dacă pH-ul probei este sub 5, se corectează folosind cîteva picături de soluţie de hidroxid de sodiu sau de potasiu.

Volumul probei (V_p) se ia în funcţie de concentraţia componenţilor majori ai apelor, care urmează să fie reţinuţi (calciul şi magneziul), astfel încît volumul de răşină să fie de aproximativ 10 ml.

Pregătirea probelor-etalon pentru spectrografiere

Probele-etalon se prepară din substanţe de puritate spectroscopică.

Pentru diluarea şi omogenizarea probelor etalon se foloseşte dolomitul de puritate determinată (spectrografic) deoarece în probele de analizat, componentele majore sînt oxizii de calciu şi magneziu. Folosirea dolomitului elimină eventuala influenţă asupra rezultatului determinărilor a excesului mare de cationi alcalino-pămîntoşi.

Modul de lucru

Probele de ape aduse în condiţiile cerute de metoda de analiză se trec prin stratul de cationit pregătit pentru analiză. Viteza de trecere a probei prin stratul de cationit se determină experimental, ea depinzînd de o serie de factori, ca: concentraţia

Tabela 2

REZULTATELE DETERMINĂRII SPECTROGRAFICE A CATIONILOR METALELOR GRELE DIN APELE REZIDUALE DE MINĂ

Mina	*p*H	Conținutul de cationi în probe în mg/l				
		Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}
Moldova Nouă	6	0,38 0,37 0,38	2,10 2,06 2,09	0,042 0,044 0,044	urme urme urme	urme urme urme
Bocșa	6	0,31 0,32 0,32	0,34 0,35 0,34	0,056 0,056 0,057	urme urme urme	urme urme urme
Gura Barza	5,5	0,53 0,55 0,54	2,53 2,60 2,56	0,077 0,075 0,078	10,50 10,40 10,24	1,04 1,02 1,06
Băița Hațeg	6	0,21 0,21 0,21	1,06 1,10 1,08	0,136 0,139 0,141	0,110 0,106 0,106	0,76 0,71 0,73
Fundul Moldovei	5,5	0,39(5) 0,40	2,10 2,08	0,122 0,118	urme urme	urme urme
Suncuiuș		0,51 0,50(5)	4,19 4,19	0,082 0,083	4,86 4,82	urme urme
Bălan		— —	2,91 2,93	0,40 0,40(5)	0,85 0,85	urme urme

Tabela 3

CALCULUL ERORILOR DE DETERMINARE

	Cationul				
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}
Moldova Nouă	$\overline{X}$* 0,37(7) E** $1,75\times10^{-3}$ E/$\overline{X}$*** 0,45	2,08(3) $1,07\times10^{-2}$ 0,51	0,043(3) $8,06\times10^{-4}$ 1,83	— — —	— — —
Bocșa	$\overline{X}$ 0,31(7) E $2,54\times10^{-3}$ E/$\overline{X}$ 0,79	0,34(3) $3,31\times10^{-3}$ 0,96	0,056(3) $6,23\times10^{-4}$ 1,10	— — —	— — —
Gura Barza	$\overline{X}$ 0,54 E $5,74\times10^{-3}$ E/$\overline{X}$ 1,06	2,56(3) $2,02\times10^{-2}$ 0,77	0,076(7) $8,84\times10^{-4}$ 1,15	10,38 $7,56\times10^{-2}$ 0,72	1,02 $1,15\times10^{-2}$ 1,12
Băița Hațeg	$\overline{X}$ 0,21 E 0 E/$\overline{X}$ 0	1,08 $1,15\times10^{-2}$ 1,06	0,138(6) $1,45\times10^{-3}$ 1,04	0,107(3) $1,82\times10^{-3}$ 1,13	0,73 $1,35\times10^{-2}$ 1,84
Fundul Moldovei	$\overline{X}$ 0,397(5) E $2,50\times10^{-3}$ E/$\overline{X}$ 0,62	2,09 $1,0\times10^{-2}$ 0,47	0,120 $2,0\times10^{-3}$ 1,66	— — —	— — —
Suncuiuș	$\overline{X}$ 0,50(75) E $2,50\times10^{-3}$ E/$\overline{X}$ 0,49	4,19 0 0	0,082(5) $5,0\times10^{-4}$ 0,60	4,84 $2,00\times10^{-2}$ 0,41	— — —
Bălan	$\overline{X}$ — E — E/$\overline{X}$ —	2,92 $1,0\times10^{-2}$ 0,34	0,40(25) $2,50\times10^{-3}$ 0,62	0,85 0 0	— — —

* $\overline{X}$ reprezintă media aritmetică a determinărilor;
** E reprezintă eroarea medie pătratică a mediei de selecție.
*** E/$\overline{X}$ reprezintă eroarea relativă (%)

globală a cationilor în probă, granulația cationilor, înălțimea stratului de cationit etc.

În general se recomandă ca viteza de trecere a probei prin stratul de rășină (v_1) să fie cu 25. . .50% mai mică decît viteza de străpungere a stratului (v_s), care se poate determina experimental, adică:

$$v_1 = (0{,}25. . .0{,}50)v_s \qquad (3).$$

Pentru a urmări eventualele scăpări de cationi în efluent, ceea ce necesită reluarea determinării, se adaugă în vasul de colectare a efluentului o soluție formată din 50. . .100 ml apă deionizată, 10 ml soluție tampon amoniacală pH = 9. . .10 [3] și indicator negru eriocrom T. Virarea culorii din albastru spre violet indică prezența cationilor în efluent și necesitatea reluării determinării. Același procedeu se poate aplica pentru determinarea vitezei de străpungere a stratului.

La un volum de aproximativ 10 ml cationit, dispus într-un strat de circa 12 cm înălțime și cu o granulație medie de 0,5 mm diametru, viteza de trecere a probei este de 5. . .6 ml/min. Pentru un volum de 250 ml, durata de trecere a probei este de 40. . .50 min.

Se poate obține o creștere considerabilă a vitezei de lucru prin micșorarea dimensiunii granulelor de cationit, ceeace duce însă la creșterea concomitentă a rezistenței hidrostatice a stratului de rășină și necesitatea folosirii vidului sau a suprapresiunii pentru a o învinge [6].

După trecerea cantitativă a probei prin stratul de cationit, acesta se filtrează pe o hîrtie de filtru cantitativă, împreună cu care se trece într-un creuzet de porțelan, adus în prealabil la greutate constantă.

Rășina, împreună cu hîrtia de filtru se usucă și apoi se arde. Cenușa rezultată se răcește, se umectează cu 1. . .2 picături de acid azotic concentrat, se usucă și se calcinează apoi în cuptor electric, pînă la greutate constantă.

Cenușa astfel obținută, conținînd oxizii de calciu, magneziu și ai metalelor grele, se amestecă pentru diluție cu dolomit, în proporția cerută de condițiile de etalonare.

În probele astfel pregătite se determină conținutul de cationi ai metalelor grele prin spectrografiere.

Calculul conținutului de cationi în probele de ape

Conținutul de cationi în probe C, exprimat în mg/l, se calculează pentru fiecare cation în parte, din rezultatele determinărilor spectrale, exprimate în mg cation c în cota parte de cenușă b din cantitatea totală de cenușă a. Se aplică relația:

$$C = 10^3 \frac{a \times c}{b \times V_p} \qquad (4)$$

dacă a și b se exprimă în mg.

Rezultatele determinărilor și discuții

S-au făcut determinări pe probe de ape reziduale de mină (tabela 2) și pe soluții standard (tabelele 4 și 5).

Condițiile de înregistrare ale probelor de cenușă au fost: fanta de 0,017 mm, diafragma internă de 3,2 mm, timp de expunere 61,5", la 10 A curent alternativ. S-a folosit placă ORWO extra-hart.

Valorile cuprinse în tabele reprezintă, în general, media a două determinări spectrale din cote diferite ale aceleeași cenuși.

În tabela 3 se face o analiză a erorilor de determinare pentru o serie de ape reziduale de mină, la cationii: cupru, zinc, plumb, mangan și fier.

Pentru a verifica exactitatea metodei la concentrații ale cationilor corespunzătoare limitei superioare admise de standardul în vigoare care reglementează cursurile de ape naturale [1], s-au făcut amestecuri standard de concentrații corespunzătoare limitei superioare de concentrații a cationilor metalelor grele în apele de calitatea I-a. Rezultatele sînt cuprinse în tabela 4.

S-a verificat, de asemenea, metoda elaborată și pentru concentrații mai mari ale cationilor. Rezultatele sînt date în tabela 5.

Din determinările efectuate rezultă că metoda poate fi aplicată, cu exactitatea cerută, într-un diapazon larg de concentrații, folosind o etalonare corespunzătoare.

Precizia metodei poate fi crescută prin folosirea unor balanțe cu precizie mai mare (cîntăririle au fost făcute cu precizia de 10^{-2} mg), iar valorile cuprinse în tabele au fost aproximate pînă la această precizie, cu excepția determinărilor pentru plumb, date la precizia de 10^{-3} mg.

Tabela 4

DETERMINAREA CATIONILOR METALELOR GRELE DIN SOLUȚII STANDARD DE CONCENTRAȚIE MICĂ

	Cationul				
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}
Conținutul de cationi determinat (mg)	0,118	0,133	0,107	0,123	0,115
	0,116	0,132	0,104	0,122	0,115
	0,119	0,129	0,104	0,126	0,113
$\bar{X}$	0,117(7)	0,131(3)	0,105	0,123(7)	0,114(3)
E	$8{,}82 \times 10^{-4}$	$1{,}33 \times 10^{-3}$	$1{,}00 \times 10^{-3}$	$1{,}120 \times 10^{-3}$	$6{,}67 \times 10^{-4}$
$E/\bar{X}$(%)	0,47	1,12	0,95	0,97	0,58

Tabela 5

DETERMINAREA CATIONILOR METALELOR GRELE DIN SOLUȚII STANDARD DE CONCENTRAȚIE RELATIV MARE

	Cationul			
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}
Conținutul de cationi determinat (mg)	1,683	21,45	—	—
	1,689	21,45	—	—
	$\bar{X}$ 1,686	21,45	—	—
	E $1,73 \times 10^{-3}$	0	—	—
	$E/\bar{X}$ (%) 0,10	0	—	—

Concluzii

Metoda elaborată prezintă o serie de avantaje. Se pot determina cu exactitate satisfăcătoare la precizia cerută, toți cationii metalelor grele conținuți în probe. Se poate lărgi gama acestora prin folosirea etaloanelor corespunzătoare.

Operația de concentrare a cationilor prin reținerea lor pe schimbătorul de ioni se realizează într-un interval de timp mai scurt și este mai puțin laborioasă ca evaporarea.

Volumul de probă este relativ mic, dat fiind sensibilitatea mare a analizei spectrale. Astfel, de exemplu, în cazul analizei polarografice, volumul de ape reziduale evaporate pentru analiză este de 1. . .3 l. În cazul analizei spectrale volumul probei este de 5. . .6 ori mai mic și durata de trecere a probei prin stratul de rășină este de 10. . .15 ori mai scurtă ca evaporarea.

S-a considerat de asemenea mai avantajoasă arderea rășinii și determinarea cationilor din cenușa rezultată, această cale evitînd eluarea, care nu în toate cazurile decurge cantitativ și care, totodată, necesită reconcentrarea (la sec) a soluțiilor puternic acide rezultate prin eluare.

Consumul de cationit pentru o probă este relativ mic (10. . .15 g) de aceea arderea acestuia nu mărește considerabil costul determinărilor.

Deși reținerea integrală a tuturor cationilor bi- și polivalenți, inclusiv a calciului și magneziului care nu fac obiectul determinării spectrale, mărește într-o oarecare măsură consumul de cationit, aceasta are avantajul de a elimina pericolul unei eventuale deplasări din rășină a cationilor metalelor grele de către cei alcalino-pămîntoși, ca urmare a proporției foarte mari a celor din urmă, față de primii (tabela 1).

Totodată crește cantitatea de cenușă ceea ce ușurează manipularea acesteia și exactitatea cîntăririlor.

Metoda elaborată nu necesită reactivi specifici și nu implică vehicularea unor substanțe toxice (ca de exemplu, mercurul în cazul metodei polarografice).

Se pot determina cationii în limite largi de concentrații. Astfel, concentrația cationilor s-a variat pînă la de 100 de ori, ordinul de mărime a erorilor de determinare rămînînd în toate cazurile același: sub 1% pentru cupru și zinc și între 1 și 2% pentru ceilalți cationi.

Raportul existent între concentrațiile diferiților cationi într-o probă, practic nu influențează rezultatele determinărilor. Astfel, de exemplu, în cazul apei reziduale de la Mina Moldova Nouă, raportul maselor cationilor plumb, cupru și zinc este aproximativ de 1:9:48, iar erorile relative de determinare sînt de 1,83% pentru plumb, 0,45 pentru cupru și 0,51 pentru zinc. În cazul apei reziduale de la mina Bocșa, pentru care raportul de mai sus este aproximativ de 1:6:6, adică raportul dintre masa cuprului și zincului este de 1:1, erorile de determinare sînt apropiate ca valoare: 1,10% pentru plumb, 0,79 pentru cupru și 0,96 pentru zinc. În cazul apelor de la minele Gura Barza și Băile Hațeg, pentru care conținutul de mangan variază de aproximativ 100 de ori, erorile de determinare a tuturor cationilor rămîne de asemenea între aceleași limite de valori.

Metoda se pretează la analiza în serie.

Durata unei determinări este de 4—5 ore. În cazul analizelor în serie, durata medie a unei determinări se micșorează.

Precizia metodei este mai mare decît cea indicată de literatură și de STAS-urile în vigoare, pentru metodele uzuale [2].

Bibliografie

1. *** STAS 4062 din 1968.
2. *** STAS 1116 din 1967; 8314 din 1969.
3. Pribil, R., Complexonii în chimia analitică, Ed. tehnică, București, 1961.
4. Inczédy, J., Analytische Anwendungen von Ionenaustauschern, Verlag Akadémiai Kiadó, Budapest, 1964.
5. Majundar, S. K. și Anil, K. De, Anal. Chim. Acta, **25**, 1961, p. 452, (A.A. 9, 2221, 1962); Semiakin, F. M. și Harlamov, P. P., Zavod. Lab., **16**, 1950, p. 1 126, (C.A. 45, 1908, 1951); Alimarin, I. P. și Medvedeva, A. M., Zavod. Lab., **21**, 1955, p. 1 416, (A.A. 3, 2074, 1956).
6. Bâtcă, A. și Ionescu, M., Bul. Instit., Polit. București, **35**, nr. 4, 1973, p. 1.

PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Oxid de magneziu din apă de mare
2. Rezolvarea problemei poluării cu SO_2 în oțelării
3. Un nou procedeu de obținere a caprolactamei lipsite de sulfat de amoniu
4. Borurarea prin cimentare solidă
5. Procedeu industrial în două trepte pentru obținerea de combustibili gazoși.
6. Scurte știri

1. *În Israel s-a pornit producerea de oxid de magneziu de puritate înaltă din apa Mării Moarte. Instalația respectivă are o capacitate de 50.000 t/an, oxidul de magneziu fiind produs la costuri competitive însă cu un grad de puritate mai ridicat decît produsele similare existente în momentul de față.*

Oxidul de magneziu de puritate mare poate fi folosit pentru obținerea elementelor refractare, în industria sticlei și ceramicii, a cauciucului și a materialelor plastice, pentru produse farmaceutice și cosmetice, pentru obținerea celulozei și hîrtiei, ca inhibitor de coroziune, pentru catalizatori pe bază de magneziu, în agricultură și pentru obținerea unor compuși cu magneziu.

Actualmente, magneziul și oxidul de magneziu se obțin din carbonat de magneziu, dar, deși carbonatul este mai ieftin, apa Mării Moarte este o sursă mai atractivă, datorită conținutului mare în magneziu.

Instalația folosește un nou procedeu, procedeul Aman, care constă în descompunerea termică a clorurii de magneziu. Saramurile reziduale provenite de la uzinele de tratare a apelor, unde se recuperează, de exemplu, K_2CO_3 și bromul, sînt concentrate cu ajutorul energiei solare și apoi pompate, prin conducte, pînă la uzina de oxid de magneziu.

Uzina cuprinde trei secții, secția Aman, în care se descompune și se hidrolizează clorura de magneziu, o secție de spălare, în care oxidul de magneziu brut este hidratat la hidroxid de magneziu și o secție de calcinare, în care hidroxidul de magneziu purificat este deshidratat și calcinat, obținîndu-se o pulbere de oxid de magneziu activ.

În secția Aman, saramura de clorură de magneziu este preconcentrată și atomizată prin ajutaje în reactorul Aman. Picăturile cad într-un curent de gaze de ardere, obținute prin ardere de combustibil lichid, evaporîndu-se apa și descompunîndu-se clorura de magneziu.

Oxidul de magneziu brut se obține la baza reactorului sub forma unei pulberi fine, în timp ce partea superioară a reactorului este părăsită de un amestec de acid clorhidric, praf fin, vapori de apă și gaze de ardere.

Gazele evacuate servesc la preconcentrarea saramurii într-o coloană separată. După răcirea gazelor, acidul clorhidric se trece într-o coloană de absorbție cu apă, obținîndu-se o soluție de HCl de 18—20%. Se fac experiențe pentru a obține o soluție mai concentrată de acid clorhidric care să poată fi folosită la prelucrarea rocilor fosfatice în industria îngrășămintelor.

După absorbție din gaze, se îndepărtează substanțele cele mai poluante și corosive și se răcesc apoi pentru condensarea apei, apa condensată acoperind 50% din nevoile de apă ale uzinei.

În secția de spălare oxidul de magneziu brut de la baza reactorului este transformat într-un nămol și supus hidratării, obținîndu-se hidroxid de magneziu. După o serie de spălări cu apă pură și o filtrare, se obține un hidroxid de magneziu de 99%.

În secția de calcinare, se realizează deshidratarea și calcinarea hidroxidului de magneziu într-un cuptor cu mai multe camere. Pulberea de oxid de magneziu activ obținută este împărțită în două, partea mai fină este răcită și ambalată, fiind destinată aplicațiilor nerefractare, sub formă de magnezie calcinată caustică de minim 99%.

Cantitatea cea mai mare de oxid calcinat se presează în două trepte, obținîndu-se pelete rezistente, care sînt sinterizate într-un cuptor vertical la 2000°C, produsul rezultat avînd o densitate de 3,4. Produsul acesta este folosit în aplicațiile refractare. Se prevede îmbunătățirea calităților refractare ale acestuia, știind că oxidul de magneziu folosit în prezent are o puritate de numai 96—98% în comparație cu 99%, puritatea oxidului de magneziu obținut din saramura din Marea Moartă.

2. *În anul 1972 nouă companii japoneze de oțel au început un studiu pentru desulfurizarea gazelor de evacuare de la oțelării. Studiul, încheiat în octombrie 1973, a fost concretizat într-o instalație de desulfurizare, care prelucrează gazele reziduale de la o instalație de sinterizare al companiei Nippon Kokan.*

Instalația, cu o capacitate de 150 000 Nm^3/oră, a fost terminată în anul 1972 și lucrează actualmente cu toată capacitatea, după ce a trecut cu succes primele încercări.

În industria oțelului, aproape jumătate din bioxidul de sulf generat provine de la instalațiile de sinterizare, reprezentînd una din problemele principale ale acestei industrii datorită legislației guvernamentale japoneze cu privire la poluarea aerului.

Procedeul de desulfurizare, studiat în cooperare, a fost realizat de Nippon Kokan pe baza unei metode puse la punct de Institutul de Cercetări Industriale din, Kanagawa. Inițial au fost prezentate 15 procedee, din care a fost ales procedeul menționat, bazat pe folosirea amoniacului din gaz de cocserie ca agent de reținere pentru bioxidul de sulf.

Alegerea aceasta a fost influențată de faptul că uzinele de oțel produc o cantitate importantă de gaz de cocserie ca produs secundar, permițînd astfel realizarea unui procedeu de purificare continuu. Folosirea gazului de cocserie are, totuși, dezavantajul impurificării gazelor epurate cu alte substanțe, ca, de exemplu, cianați, care trebuie îndepărtate.

Turnul de absorbție este împărțit în 5 etaje prin site de sîrmă, fiecare avînd o înclinație de 15°, pentru a facilita curgerea lichidului de-a lungul sitei. Gazul cu SO_2 este purificat în acest turn de absorbție.

Gazele reziduale de la instalația de sinterizare se deosebesc de gazele reziduale provenite de la alte instalații. În primul rînd, se obțin volume mari, de la 300 000 pînă la 1,5 mil. Nm^3/oră. Astfel, un absorber trebuie să aibă o eficiență de absorbție a SO_2 ridicată, realizată printr-o construcție adecvată, care să permită mărirea capacității de desulfurizare.

Gazele reziduale de la instalația de sinterizare conțin o cantitate mare de oxigen (pînă la 15%) față de celelalte gaze reziduale, absorbantul putînd fi oxidat.

Conținutul de praf este ridicat, pînă la 0,3 g/Nm^3, constînd îndeosebi din minereu. Cînd s-a pus la punct procedeul de desulfurizare Nippon Kokan, s-a ținut seama de toți acești factori.

Încercările au arătat că se poate produce un sulfat de amoniu, valorificabil ca produs secundar, avînd o calitate corespunzătoare standardelor guvernamentale.

În noiembrie 1972, s-a construit o instalație auxiliară pentru încercarea unei metode de obținere a gipsului ca produs secundar. Încercările, încheiate în iulie 1973, au arătat că gipsul obținut poate fi folosit la fabricarea cimentului și a prefabricatelor.

Experimentările au dus la un randament de desulfurizare de peste 95%. Procedeul a putut fi realizat într-o variantă continuă pentru perioade lungi, cu randamente de peste 95%, pentru un gaz rezidual cu 300—1000 p. p. m. SO_2.

Procedeul a fost experimentat pentru o capacitate de 150 000 Nm^3 gaz rezidual pe oră, însă poate fi folosit și la capacități mai mari. Calculele au arătat că la o capacitate de prelucrare de 500 000 Nm^3/oră, folosind tehnologia de recuperare sub formă de sulfat de amoniu, costul este de 200 yeni pe tona de minereu, iar la tehnologia de recuperare sub formă de gips — 250 yeni pe tona de minereu.

Firma Chemico a realizat și ea un procedeu de desulfurizare și desprăfuire adaptat la o termocentrală de 156 MW la Ohmuta (Japonia), care prelucrează 850 000 m^3 gaze reziduale pe oră. Termocentrala folosește drept combustibil cărbunele.

Instalația a fost terminată în martie 1972. Procedeul Chemico folosește ca absorbant lapte de var provenit din nămolul rezidual de la o uzină de acetilenă din carbid.

Actualmente se construieşte o altă instalaţie pentru o termocentrală de 175 MW, termenul de intrare în funcţiune fiind anul 1975. În acest caz, se caută evitarea depozitării nămolului bazic în lacuri.

Chemico construieşte, de asemenea, o instalaţie de desulfurizare în SUA, lîngă o termocentrală de 1800 MW, alimentată cu cărbune. Capacitatea de prelucrare va fi de 15 mil. m^3/oră, asigurată de mai multe unităţi identice cu cele construite în Japonia.

Procedeul Chemico poate fi folosit şi pentru purificarea gazelor reziduale provenite de la instalaţiile de sinterizare.

3. Întreprinderea de inginerie chimică „Stamicarbon" a pus la punct un nou procedeu lactamă-bisulfat, care constă în transpoziţia Beckmann a ciclohexanonoximei în caprolactamă, sub acţiunea oleumului. Produsul de reacţie este alcătuit dintr-un amestec omogen de acid sulfuric şi caprolactamă. Se neutralizează cu o cantitate echimoleculară de amoniac apos la bisulfat de amoniu, caprolactama fiind apoi extrasă din amestecul neutralizat cu solvenţi pe bază de hidrocarburi clorurate. Astfel o serie de impurităţi care sînt mai solubile în faza apoasă se separă de produsul principal. Soluţia de caprolactamă se concentrează, se extrage cu apă, separîndu-se impurităţile mai solubile în solvenţi organici.

Soluţia apoasă de caprolactamă se supune, în continuare, unor purificări chimice şi catalitice, iar apoi se îndepărtează apa prin distilare.

Impurităţile mai puţin volatile decît caprolactama se îndepărtează printr-o purificare finală, constînd în distilarea în vid înaintat a caprolactamei. Produsul de vîrf este caprolactamă lichidă de puritate înaltă, cu un punct de solidificare de 69°C.

Soluţia de bisulfat de amoniu se supune pirolizei, obţinîndu-se SO_2, acesta transformîndu-se apoi în oleum.

S-a estimat că investiţiile vor fi cu 5% mai ridicate decît la alte procedee, presupunîndu-se că este necesară o instalaţie de oleum şi o instalaţie pentru obţinerea din ciclohexanonă, care este materia primă de bază a ciclohexanonoximei. În procedeele convenţionale de transpoziţie a oximei, după efectuarea reacţiei, acidul sulfuric este neutralizat la sulfat de amoniu, care se recuperează ca produs secundar prin cristalizare.

Consumul de materiale şi energie pentru o tonă de caprolactamă este redată de tabela 1.

Tabela 1

Ciclohexanonă	1063 kg
Hidrogen	93 kg
Amoniac lichid (100%)	321 kg
Amoniac apos (100%)	250 kg
Oleum	1365 kg
Sodă caustică	101 kg
Chimicale diverse	4,1 dolari
Catalizatori (în preţuri pentru metale nobile)	12 dolari
Abur	13800 kg
Energie electrică	475 kWh
Apă de răcire	1615 m^3
Apă de proces	2570 m^3
Combustibil	191 000 kcal
Consum energie la răcire	49 000 kcal
Apă pentru abur	2 950 kg

Această tabelă nu ţine seama de existenţa instalaţiei integrate de oleum, astfel nu apare oleumul din recuperări. În practică, uzina integrată de oleum duce la scăderea preţului acestuia datorită recuperărilor.

Unul din parametrii de bază în reacţia de transpoziţie Beckmann îl constituie alegerea unui raport oximă : oleum aflat în limitele de miscibilitate al acestor substanţe, aceasta asigurînd randamente mari şi un produs de calitate. Alţi parametri importanţi sînt concentraţia de SO_3 în oleum şi temperatura de reacţie.

În condiţiile optimizate de reacţie, randamentele sînt de minimum 98,5%. Reacţia este exotermă, iar temperatura trebuie menţinută la 125°C.

După neutralizarea masei de reacţie cu soluţie de amoniac, soluţia apoasă de caprolactamă şi bisulfat de amoniu se extrage în contracurent cu un solvent pe bază de hidrocarburi clorurate, pentru separarea caprolactamei.

Soluţia se concentrează la 60% caprolactamă şi solventul recuperat se reintroduce în depozitul de solvent. Soluţia concentrată de caprolactamă se extrage cu apă, obţinîndu-se o soluţie apoasă de caprolactamă de 30%, care, după purificări chimice şi catalitice, este evaporată într-un evaporator cu două sau trei trepte.

Produsul obţinut din evaporator, deşi are o concentraţie de aproape 100% în caprolactamă, conţine impurităţi cu o volatilitate scăzută. Acestea se îndepărtează prin distilare în vid înaintat, obţinîndu-se o caprolactamă suficient de pură pentru floculare, dacă nu se urmăreşte compactarea caprolactamei. Realizarea unui vid foarte bun este esenţială pentru evitarea temperaturilor înalte la care caprolactama s-ar putea degrada.

Flocularea se realizează prin solidificarea unui strat subţire de caprolactamă pe un tambur rotativ. Stratul solidificat se îndepărtează cu o racletă, obţinîndu-se flocule care pot fi depozitate şi transportate în saci.

4. Firma vest-germană Electrostahlwerk kempfen GmbH din München a pus la punct un procedeu nou de bobrurare superficială aplicabil tuturor oţelurilor şi, în special, celor puţin aliate. În felul acesta, se obţin valori ale durităţii superficiale duble faţă de cele realizate prin cementare convenţională cu carbon şi o rezistenţă superficială la abraziune foarte ridicată.

Opus procedeului de bobrurare superficială aplicat în prezent, care utilizează vectori lichizi sau gazoşi, noua metodă are în vedere bobrurarea „în bloc", cu ajutorul unei pudre, care poate fi regenerată după epuizare prin adaosul a 10—30% de pudră nouă.

Anumite probleme dificile, de poluare, întîlnite la cimentarea cu carbon şi azot în băi de cianură, sînt complet eliminate. Bobrurarea, după noua metodă, se realizează prin învelirea piesei respective în pudra de bobrurare conţinută în recipienţii de oţel refractar şi apoi introducerea acestora în cuptoare pentru tratament termic la 850—950°C. Răcirea „în bloc" se face în aer. Stratul de bobrurare cu o grosime de 30—150 microni este suficient de rezistent.

În funcţie de necesităţi, se pot obţine grosimi de 300—320 microni, prin tratare termică, timp de 6 ore, la 1 100°C.

5. Societatea Woodall — Duckham a introdus, în cooperare cu Gas Integrale — Milano, un procedeu pentru fabricarea la scară industrială a combustibilului gazos din cărbune.

Procedeul se realizează în două trepte, şi anume în prima etapă se distilă cărbunele într-o retortă, obţinîndu-se cocs fără gudroane şi ulei mineral pentru cea de-a doua treaptă de gazeificare. Ca materii prime poate fi folosit cărbunele, de la lignit la antracit şi cocsul, eficienţa procesului ajungînd la 75—78%, cu circa 10% mai mult decît în cazul metodelor într-o singură treaptă.

Pentru cărbunii cu conţinut ridicat de sulf, gazul produs poate fi uşor desulfurizat într-o unitate Stretford. Gazeificatorul tip G. I. poate fi pus în funcţiune în 24—48 ore şi poate fi exploatat în regim continuu.

Dimensiunile acestuia variază între 3—6 m diametru şi el poate gazeifica pînă la 100 tone/zi cărbune, în funcţie de tip, obţinîndu-se gaze cu o valoare calorică echivalentă cu $1,6 \times 10^9$ BTU/zi.

Costurile de prelucrare variază cu capacitatea şi tipul de gaz produs.

Luînd două gazeificatoare cu diametrul de 3—6 m, care prelucrează pe oră 7 tone cărbune, cu o valoare calorică de circa 6 000 kcal/kg, costurile de producţie sînt următoarele :

Pentru o instalaţie care produce gaz cald brut cu o eficienţă termică de 92% din potenţialul caloric al cărbunelui, lucrînd continuu 8 400 ore/an, costurile instalate sînt de 700 000 lire engleze.

Costul total al gazului produs ajunge la 805 000 lire/an. Pentru o fabrică ce realizează gaz rece purificat, cu o eficienţă termică de 76% cu sau fără o unitate Stretford, pentru cărbune cu 2% sulf, costurile instalate sînt de 1,25 mil. lire, iar costul total de fabricare a gazului este de 900 000 lire/an. Aceste evaluări economice au la bază un preţ al cărbunelui de 10,5 lire/t.

6. În cadrul conferinţei Societăţii americane de chimie, au fost publicate unele date în legătură cu o nouă tehnică pusă la punct de Israel Mining Industriei (IMI) privind controlul substanţelor organice prezente în roca fosfatică necalcinată, în procesul de fabricare a acidului fosforic. Aceste substanţe organice reduc filtrabilitatea fosfogipsului, măresc stabilitatea spumei şi produc deranjamente la concentrare.

Noul reactiv utilizat, obţinut din substanţe existente pe scară mare, este introdus la faza de atac şi are ca efect coagularea substanţelor organice dizolvate şi dispersate la un loc cu fosfogipsul.

Tehnologia a fost verificată de curînd într-o fabrică de 700 t/zi P_2O_5 ce lucrează cu rocă de Florida necalcinată.

Fosfogipsul format se prezintă sub formă de aglomerate sferice.

Acidul obţinut este foarte uşor colorat, iar viscozitatea şi substanţele solide în suspensie sînt reduse la jumătate faţă de cazul cînd nu se foloseşte aditiv.

Societatea I M I afirmă că substanţa

adăugată costă 1 dolar/t P_2O_5 și poate fi folosită la orice rocă fosfatică de calitate inferioară.

★

Divizia de cercetări a societății americane Occidental Petroleum a pus la punct o metodă in situ de obținerea a petrolului din depozitele subterane de șisturi, fără a fi nevoie ca acestea să fie aduse la suprafață, așa cum se întîmplă în metodele convenționale.
Procedeul a fost verificat într-o instalație care producea 25 la 39 barili de petrol/zi și este prins într-un plan prioritar de 3—4 ani.
Este deja făcut un proiect care prevede realizarea unei instalații de 125 000 barili petrol/zi care va costa 900 mil. dolari și va prelucra șisturile bituminoase din Athabasca.

★

Institutul de antibiotice din Varșovia a pus la punct un procedeu original de obținere a proteinelor din normal parafine. Materia primă necesară se găsește în cantitate suficientă.
Uniunea Sovietică și Republica Democrată Germană sînt de asemenea foarte avansate cu cercetarea privind fabricarea proteinelor pe cale sintetică.

★

Pentru prima dată în Anglia, Societatea Albright și Wilson a pus la punct cu succes fabricarea unui nou produs granulat cu conținut ridicat de potasiu, de tipul 17—9: 22. Noul îngrășămînt se utilizează pe soluri minerale, fără adaos suplimentar de kainit.
Pus la punct în fază industrială în cadrul instalației de la Barton upon Humber, sortimentul menționat este economic în special pentru utilizări la sfecla de zahăr.

★

Laboratorul Regional de cercetare (RRL) Hyderabad, din India, a pus la punct un procedeu nou de fabricare a pentaeritritolului.
Acesta constă în reacția unei soluții de acetaldehidă și hidroxid de sodiu cu o soluție de formaldehidă la temperatura controlată. Produsul de reacție este concentrat, după care pentaeritritolul este separat, prin cristalizare, și apoi uscat. Rezultă, ca produs secundar, formiat de sodiu.
Procedeul a fost verificat la scară micropilot.
Randamentele de fabricație sînt de 78—82% față de acetaldehidă.
Produsul finit este comparabil cu cel din import și conține: 95% monopentaeritritol, 4,5% di — pentaeritritol și 0,5% umiditate și altele.

★

A fost pus la punct, de către Gypsum Co. din S U A, un procedeu nou de granulare, aplicabil, în special, la obținerea gipsului utilizat în agricultură în diverse scopuri. Granulele obținute rezolvă neajunsurile legate de structura granulară fină a gipsului, atunci cînd este utilizat pentru amendarea solului sau ca agent de condiționare a pesticidelor sau ca îngrășămînt cu sulf.
În noiembrie 1973 a intrat în funcțiune fabrica de granulare a gipsului de la Ohio, aparținînd societății Sperry.

★

În Marea Britanie s-a obținut un vaccin îmbunătățit pentru tratarea febrei fînului. Vaccinul se prepară din substanța alergică conținută în polen, care este tratată în așa fel, încît să stimuleze producția de anticorpi, fără a cauza și alte reacții. Alergicul, astfel modificat, este adsorbit pe tirozină și se resoarbe încet în timpul metabolismului suportului tirozinic. În decursul unui an, sînt suficiente doar trei injecții din noul vaccin, în loc de 9 sau 18 din vaccinurile uzuale.

★

În Marea Britanie s-a obținut o piretrină sintetică cu o foarte bună activitate insecticidă.
Compusul pesticid 3-fenoxibenzil-2,2-dimetil-3(2,2-diclorovinil) — ciclopropan carboxilat este de pînă la 100 de ori mai activ decît DDT și de circa 30 de ori mai activ decît diclorin. Alt avantaj îl constituie stabilitatea mai mare față de piretrinele sintetizate anterior.

★

Gulf Oil a prezentat recent un nou procedeu de lichefiere a cărbunelui. Procedeul a fost verificat la scară de laborator și pilot, rezultatele fiind încurajatoare.
Procedeul constă în lichefierea catalitică a cărbunelui, obținîndu-se un lichid asemănător țițeiului.
Procedeul se poate adapta la o gamă largă de tipuri de cărbune cu conținuturi variabile de sulf și cenușă.

★

În S U A se prevede comercializarea unui procedeu de lichefiere a cărbunelui elaborat de F.M.C. Corp., numit C O E D (procedeu cărbune — petrol — energie). Firma a încheiat contracte cu companii de energie electrică pentru livrarea de uzine, pînă la sfîrșitul acestui deceniu folosind procedeul C O E D pentru producerea de gaze, petrol sintetic și cocs. În luna noiembrie 1973 a fost testat cu succes combustibilul lichid obținut pe baza acestui procedeu, prin alimentarea timp de 30 ore a unei nave militare americane.

★

Producătorii de materiale plastice, inclusiv I.C.I., studiază posibilitatea îmbolnăvirii de cancer a personalului care lucrează la fabricarea clorurii de vinil monomer.
Cercetările au început în Anglia după ce firma americană B. F. Goodrich a dezvăluit moartea de angiosarcom a trei muncitori, o formă foarte rară de cancer la ficat.
I.C.I. are în vedere investigarea celor 1 200 de lucrători din industria policlorurii de vinil din care 400 lucrează la obținerea monomerului.

★

Un nou procedeu de piroliză pentru obținerea etilenei, fără a rezulta și propilenă, obișnuitul coprodus, a fost pus la punct în Franța de Societatea Pierrefitte — Auby.
Pentru a dezvolta, în continuare, procedeul pînă la industrializare, firma sus-amintită va colabora cu societatea Heurtey. În acest scop, urmează să se construiască, la Gonfreville sau Lavera, o instalație-pilot în care se va definitiva noua metodă.

★

Pechiney Ugine Kuhlmann experimentează, într-o instalație-pilot de 20 t/zi, construită la Marsilia — Franța, un nou procedeu de fabricare a aluminiului, pornind de la minereuri sărace, cum ar fi argilele, prin atac cu acid azotic.
Se afirmă că se obține un produs de calitate superioară, comparabil cu cel realizat prin atacul alcalin al bauxitelor.

★

Fibrele optice par a avea un viitor asigurat pentru mijloacele de transmitere a informațiilor pe distanțe scurte sau medii.
Pentru trefilarea fibrelor de sticlă cu diametru foarte mic, cercetătorii de la Bell Laboratories au utilizat, ca mijloc de încălzire, un laser cu CO_2 evitîndu-se astfel complet riscul impurificării masei de sticlă.

Am reținut pentru dumneavoastră

Comerțul mondial de îngrășăminte chimice și de materii prime necesare pentru fabricarea acestora este deosebit de activ, cu toate că prețurile sînt în creștere. Astfel, în acest an Ungaria a contractat exportul de îngrășăminte cu azot în India, la un volum de 14 mil. de rupii. Pe de altă parte, Ungaria importă din Uniunea Sovietică o cantitate de îngrășăminte și materii prime pentru îngrășăminte, estimată la 1 159 000 t. În ceea ce privește fosfații naturali, Ungaria a contractat importul a 100 000 t din Algeria, 50 000 t din Maroc și circa 350 000 t din Uniunea Sovietică. La nivelul anului 1974, capacitatea de producție a îngrășămintelor fosfatice atinge în Ungaria 200 000 t P_2O_5. În anul 1975, se prevede a fi pusă în funcțiune, la Pet, o instalație NPK, cu o capacitate de producție de 726 000 t/an folosind procedeul Norsk Hydro. Fosfații necesari acestei instalații vor fi importați din Maroc, în cadrul unei convenții bilaterale pe cinci ani.

În anul acesta, importul de superfosfat al Ungariei din Iugoslavia a scăzut cu 20%, în comparație cu anul trecut, atingînd 70 000 t. Din aceeași țară, Ungaria importă și 75 000 t îngrășăminte compuse. În compensație, Ungaria furnizează Iugoslaviei amoniac și alte produse chimice.

Polonia a contractat exportul a 40 000 t uree Filipinelor, la un preț de 225 dolari/t.

Datorită instabilității prețurilor, majoritatea exportatorilor negociază cantități mici sau livrări în termene scurte. În cercurile comerciale de specialitate, se afirmă că grupul italian Anic a contractat, în acest an, livrarea în China a 200 000 t sulfat de amoniu și 100 000 t uree, la un preț de 200 dolari/t pentru uree și 100 dolari/t pentru sulfatul de amoniu în condiții de livrare f.o.b. Prețul, în țările vest-europene, pentru cantități mici de produse, a fost, în aceeași perioadă, sub 80 dolari/t pentru azotatul de amoniu.

Prețurile maxime pentru uree au atins, însă, un vîrf de 260 dolari/t. Producția de îngrășăminte cu azot a Japoniei se află într-o situație și mai dificilă. Ca urmare a reducerii livrărilor de țiței de către țările arabe la sfîrșitul anului trecut și a creșterii prețului acestuia, industria japoneză de îngrășăminte cu azot nu a putut onora toate contractele de export de îngrășăminte încheiate cu India și alte țări din Asia, iar în anul acesta nu le poate onora la prețul contractat.

În industria de îngrășăminte fosfatice, situația prețurilor materiei prime de bază, respectiv a rocilor fosfatice, nu este mai stabilă, deși producătorii de roci fosfatice nu au ca urmare a creșterii prețurilor combustibililor influențe atît de mari în costul exploatării zăcămintelor. Ei speră să obțină prețuri cît mai ridicate la rocile fosfatice și se reține de la încheierea unor contracte de lungă durată. Țările din nordul Africii, exportatoare de roci fosfatice, după ce au crescut masiv prețurile în semestrul al doilea al anului 1973, au stabilit, la începutul acestui an, noi prețuri, majorate, cu o valabilitate de șase luni de zile. În urma acestei conjuncturi, fabricanții de îngrășăminte fosfatice au majorat prețurile, începînd din noiembrie 1973, pînă în februarie 1974, cu 50% și obținînd, ca prețuri de vîrf, peste 200 dolari pe tonă, atît pentru superfosfatul triplu, cît și pentru fosfatul diamonic. În ceea ce privește sulful topit, prețul acestuia pentru livrările din anul 1974, contractate în anul 1973, variază, pentru porturile din nord-vestul Europei, între 33 și 36 dolari/t, ceea ce reprezintă o creștere de 22—33% față de prețurile în anii 1972 și 1973.

Prețurile la sulful solid în bulgări variază în limite foarte largi, de la 12—14 dolari/t în Iran, la 40 dolari/t în Canada. În S.U.A., prețul intern al îngrășămintelor a crescut, în comparație cu luna septembrie 1973, cu circa 50%. Astfel, prețul amoniacului anhidru a atins 143 dolari/t, iar cel al ureei, 140 dolari/t. Tendințe similare de creștere a prețurilor îngrășămintelor chimice s-au manifestat și în țările vest-europene. Astfel, în Anglia prețul îngrășămîntului complex de tipul 20—10—10 a crescut de la 50 la 57 lire/t, ceea ce reprezintă o creștere de 15%.

La fabricarea anhidridei ftalice prin oxidarea ortoxilenului cu aer se asistă în ultimii ani la o adevărată competiție între procedee, pentru a reduce prețul de cost al acesteia. Cercetările și perfecționările aduse s-au axat pe următoarele obiective principale:

— mărirea capacității de producție a reactoarelor;
— prelungirea vieții catalizatorului;
— valorificarea căldurii de reacție.

Dintre procedeele industrializate, cel mai interesant apare în prezent procedeul francez „Chauny 71", pus la punct de grupul Rhône Progil care se afirmă că asigură cel mai compact reactor, cea mai mică investiție specifică, cele mai mici cheltuieli de producție și care nu elimină noxe în atmosferă. În cadrul grupului Rhône Progil, societatea Pechiney Saint Gobain a pus la punct, încă din anul 1939, un procedeu pentru obținerea anhidridei ftalice prin oxidarea naftalinei. Prin acest procedeu, temperatura de lucru în timpul oxidării atingea 550°C. Cercetările efectuate au permis, între timp, scăderea temperaturii de reacție și îmbunătățirea randamentelor. În anul 1958, a fost posibilă trecerea de la naftalină la ortoxilen. Catalizatorul folosit ducea, însă, paralel cu formarea de anhidridă ftalică, la formarea unor cantități importante de anhidridă maleică. Temperatura relativ ridicată de reacție, care impune folosirea mercurului cu agent de răcire și selectivitatea relativ redusă a catalizatorului, a generat noi cercetări.

Răcirea cu mercur, în afara faptului că mărea considerabil investiția specifică, limita și capacitatea de producție a reactorului.

Toate aceste deficiențe ale vechiului procedeu au fost eliminate prin procedeul „Chauny 71". În acest procedeu debitul de ortoxilen pe oră și litru de catalizator este de 210 g, situație în care capacitatea de producție a reactorului poate fi mărită pînă la 45 000 t/an, fără ca dimensiunile unui astfel de reactor să creeze dificultăți de transport sau montaj.

În aceste condiții, o linie de fabricație foarte avantajoasă echipată cu două reactoare asigură o capacitate de producție de 90 000 t/an. În cazul unor reactoare cu capacități de producție mai mici, de exemplu, de 20 000 t sau de 30 000 t/an, prețul de cost al anhidridei ftalice crește cu pînă la 25%, așa cum rezultă din tabela de mai jos în care sînt indicate costurile pe tonă în franci francezi, prețul ortoxilenului luat în calcul fiind de 400 fr/t, iar prețul aburului, de 11,2 at., debitat în rețea, fiind estimat la 8 fr/t:

Tabela 1

Capacitate de producție	20 000 t/an	30 000 t/an	90 000 t/an
Prețul de cost fr/t	633	577	491
din care:			
materii prime și catalizatori	395	395	395
utilități	—7,5	—8	—11
manoperă, întreținere	126,5	90	40
amortizare, 20 % din investiție	120	100	67
costul investiției la limita bateriei:	12 000 000	15 000 000	30 000 000
din care:			
costul secției de oxidare	5 400 000	6 650 000	12 600 000
costul secției de condensare	3 250 000	4 500 000	10 000 000
costul secției de distilare și de incinerare a gazelor reziduale	3 350 000	3 850 000	6 600 000

Din examinarea cifrelor prezentate, se desprind următoarele concluzii:

La prețul de cost, o dată cu creșterea capacității de producție, se asigură un grad superior de valorificare a căldurii de reacție, costul utilităților scăzînd pe tonă cu 50% la creșterea capacității de patru ori și jumătate. De asemenea, creșterea capacității de producție în același raport duce la o scădere a manoperei și a cheltuielilor de întreținere la sub o treime și a amortizărilor la circa 50%.

Fenomenul menționat este caracteristic proceselor de oxidare din industria petrochimică și, în conjunctura actuală, în care costul materiilor prime este în creștere, iar energia se obține, de asemenea, cu costuri tot mai mari, problema alegerii capacităților de producție prezintă o importanță cu totul deosebită. Pornind de la indicatorii realizați pe instalații echipate cu reactoare de 45 000 t/an, eficiența economică și, în special, cea energetică a unor reactoare de anhidridă ftalică, de 3000 t/an, se pune cu toată acuitatea. Supraviețuirea unor astfel de instalații în anii care urmează va fi determinată și în mare măsură condiționată de obținerea ortoxilenului la prețuri de achiziție sub cele medii.

În ceea ce privește volumul investiției, se constată, tot din tabela 1, că, la o creștere a capacității de producție de 4,5 ori, efortul de investiții crește numai de 2,5 ori. Dintre cele trei secții principale, valoarea investiției crește cît mai apropiat de creșterea de capacitate la secția de condensare, raportul dintre creșterea investiției și creșterea capacității de producție fiind de 3 : 4,5. În cazul secției de oxidare, acest raport este de 2,4 : 4,5, iar în cazul secției de distilare, de 2 : 4,5.

În noul procedeu, ai cărui indicatori tehnico-economici au fost prezentați mai sus, căldura de reacție este preluată întîi de o baie de săruri topite la temperatura de 360—380°C, și apoi de abur, care, debitat la presiunea de 50 at este valorificat într-o turbină ce acționează compresorul de aer necesar oxidării ortoxilenului. Aburul rezultat din turbină la presiunea de 11,4 at poate fi debitat în rețea, pentru valorificarea la un debit de 4 t pe tona de anhidridă ftalică, ceea ce, la o instalație de 90 000 t/an, reprezintă un debit de 12 t/oră. Pierderea de presiune a gazelor în reactor este redusă, presiunea necesară furnizată de compresor fiind de numai 1,6 at. Consumul de energie electrică pe tona de anhidridă ftalică, în funcție de capacitatea de producție, este următorul:

Capacitatea de producție t/an	Consum specific de energie electrică kvh/t anhidridă ftalică
20 000	220
90 000	150

În ceea ce privește necesarul de personal pentru operarea instalației, acesta este de trei oameni pe schimb, indiferent de capacitatea de producție. Întreaga instalație este complet automatizată și continuă, cu excepția sublimatoarelor pentru anhidridă ftalică care funcționează alternativ. Consumul de ortoxilen (100 %) pe tona de anhidridă ftalică distilată este de 950 kg.

O caracteristică deosebită a acestui procedeu constă în faptul că el nu permite debitarea în atmosferă a unor noxe. Spre deosebire de alte procedee larg răspîndite, acesta nu folosește bioxidul de sulf ca moderator al catalizatorului, care, în final, se regăsește în gazele reziduale răspîndite în atmosferă, după ce parcurge instalația de oxidare și cea de condensare, cu toate efectele corosive pe care le implică.

În procedeul „Chauny 71", gazele reziduale sînt arse într-un incinerator autotermic catalitic care nu necesită vreun combustibil suplimentar. Extracția gudroanelor de la distilarea anhidridei ftalice brute decurge în proces continuu, ele rezultînd sub formă de granule care sînt arse cu ușurință. În aceste condiții, nu este necesar un curent de apă pentru spălarea gazelor.

Reactorul de oxidare a ortoxilenului este răcit cu ajutorul unei băi de săruri topite. Acestea sînt răcite, la rîndul lor, într-un răcitor exterior care este, în același timp, generatorul de aburi.

Condensarea anhidridei ftalice rezultate din reactor are loc în două răcitoare cu ulei care funcționează alternativ. Anhidrida brută este colectată într-un rezervor, de unde este trimisă într-o coloană de maturare. De aici, este trecută în instalația de distilare echipată cu două coloane cu blaz. Pe la partea superioară a primei coloane se separă acidul benzoic, iar produsul separat în blazul primei coloane este introdus în cea de a doua coloană, din care, pe la partea superioară, se separă anhidrida ftalică pură, iar pe la partea inferioară, gudroanele.

Procedeul descris este aplicat într-o instalație de 30 000 t/an ce se află în curs de construcție în Spania. De asemenea, procedeul a fost concesionat pentru construirea unei instalații în Filipine. În Franța, Grupul Rhône-Progil construiește o linie echipată cu un singur reactor de 40 000 t/an ce va fi pusă în funcțiune în anul 1975. Capacitatea de distilare a acestei linii este dimensionată la 120 000 t/an. Cea de a doua linie de 40 000 t/an, ce se prevede a fi construită imediat după anul 1975, va folosi aceeași secție de distilare, iar a treia linie de sinteză, tot de 40 000 t/an, ce va folosi aceeași secție de distilare, va fi pusă în funcțiune înainte de anul 1980, așa încît, în final, instalația, echipată cu trei reactoare, va dispune de o capacitate de producție de 120 000 t/an.

Procedeul descris permite realizarea unor instalații de mare flexibilitate. Ele pot funcționa fără dificultăți la capacități mai mici pînă la 30% din capacitatea nominală. La capacitatea nominală, investiția specifică scade de la 600 franci/t pentru instalația de 20 000 t/an și la 333 franci/t pentru instalația de 90 000 t/an. Dacă, însă, o investiție de 90 000 t/an funcționează la o capacitate de numai 30%, adică la o producție de 27 000 t/an, investiția specifică atinge 1111 franci/t, adică aproape de două ori mai mare decît în cazul instalației de 20 000 t/an la capacitatea nominală sau de peste 3 ori față de instalația de 90 000 t/an funcționînd la capacitatea nominală. Acest calcul duce la concluzia că este rațională folosirea instalațiilor la capacități mai reduse numai în perioade foarte scurte de timp, în care apar dificultăți în legătură cu aprovizionarea cu materii prime sau cu desfacerea produsului finit, și nu pe perioade îndelungate. În ceea ce privește prognoza creșterii consumului de anhidridă ftalică pe următorii șase ani, experții nord-americani apreciază că indicele de creștere va fi mai redus decît cel atins în ultimii cinci ani, ca urmare a reducerii indicelui de creștere al producției de materiale plastice, ținînd seamă de creșterea prețurilor materiilor prime petrochimice.

★

Problema asigurării cu materii prime a instalațiilor actuale și de perspectivă pentru obținerea etilenei a devenit deosebit de actuală, în numeroase reviste de specialitate din S.U.A., R.F. Germania și Anglia apărînd ample studii în primul trimestru al anului 1974. În rîndurile ce urmează, se vor prezenta, în mod succint, cîteva dintre concluziile desprinse din aceste studii.

Consumul mondial de etilenă în perioada 1950—1970 și previziunile pentru anul 1980 sînt următoarele, în mil. t:

Regiunea	1950	1960	1970	1980
America de Nord	0,64	2,5	7,9	18,0—21,0
Europa de vest	0,03	0,7	5,9	18,0—20,0
Europa de răsărit	—	—	1,0—1,3	6—8
Japonia	—	0,08	3,0	7—9
Restul lumii	—	0,02	0,7—0,8	5,6
	0,67	3,30	18,7	54—64
Indice mediu anual de creștere %	—	17	18	12—14

Din examinarea acestor cifre, un calcul aproximativ permite să se tragă concluzia că consumul de materii prime necesar instalațiilor de piroliză urmează să crească pe plan mondial de la 60 mil. t/an în 1970, la circa 210 mil. t în anul 1980, adică de circa 3,5 ori într-un deceniu.

Dintre toate materiile prime ce pot fi folosite pentru obținerea etilenei, gazele de rafinărie, atunci cînd sînt disponibile, constituie o materie primă atractivă, întrucît conțin cantități apreciabile de etilenă (în medie 20,5%) ce pot fi recuperate.

Etanul, care se găsește, în medie, în proporție de 27,5% și propanul, care se găsește în proporție de 1,3%, pot fi, de asemenea, separate și folosite la piroliză, pentru a crește proporția de etilenă. În măsura în care există cantități importante de gaze de rafinărie pe o perioadă de timp îndelungată

şi pot fi preluate la preţ de gaze combustibile, costul etilenei astfel obţinute este comparativ cu cel al etilenei obţinute prin piroliza etanului din gazele naturale. În prezent, numai rafinăriile foarte mari, integrate, pot alimenta cu gaze o instalaţie de piroliză capabilă să producă 200 000 t/an etilenă. Cea mai ieftină materie primă, atunci cînd există, este etanul natural, întrucît acesta, prin piroliză, asigură un grad de conversie minim de 60% la etilenă.

Propanul asigură prin piroliză, de asemenea, un grad de conversie ridicat, la olefine, între 65 şi 93%, în funcţie de raportul de etilenă-propilenă dorit. La un grad de conversie al propanului de 90%, se obţin circa 44% etilenă şi 16% propilenă. N-butanul este folosit ca materie primă pentru instalaţiile de piroliză în cîteva unităţi din Europa şi din S.U.A. La un grad de conversie de 90%, se formează etilenă în proporţie de 29% şi propilenă în proporţie de 23%.

Izobutanul nu este folosit, în general, ca materie primă pentru obţinerea etilenei, datorită randamentelor relativ reduse în etilenă. La un grad de conversie al izobutanului de 90%, randamentul în etilenă este de 8%. Utilizarea izobutanului devine interesantă, dacă se urmăreşte, în principal, obţinerea propilenei şi izobutilenei.

Benzinele sînt folosite în instalaţiile de piroliză, obţinîndu-se, în funcţie de compoziţia acestora şi de condiţiile de piroliză, subproduse importante. Raportul dintre etilenă şi propilenă variază, de obicei, între 1 : 0,4, în condiţii de piroliză de mare severitate la 1 : 0,75, în condiţii de severitate mică.

În funcţie de compoziţia benzinei, existenţa unor normal parafine duce la creşterea procentului de etilenă, în timp ce izoparafinele duc la formarea de propilenă. Un conţinut redus de parafine şi un conţinut ridicat de hidrocarburi naftenice permit, paralel cu obţinerea etilenei, şi a unor cantităţi importante de butadienă. Hidrocarburile aromatice din benzine, care se găsesc în proporţie variind între 3 şi 20% volum, rămân neschimbate, în general, în timpul pirolizei.

Petrolul lampant este folosit de peste trei decenii la obţinerea hidrocarburilor aromatice şi olefinice prin cracare. În prezent, el este competitiv cu benzina pentru obţinerea etilenei, numai cu condiţia ca preţul lui să nu depăşească 80% din preţul benzinei. În general, petrolul destinat tehnologiilor obişnuite de cracare catalitică se vinde la un preţ de 70% din preţul benzinei, situaţie în care această fracţie va fi larg utilizată pentru alimentarea instalaţiilor de etilenă. Utilizarea acestei fracţiuni mai ridică însă o problemă. La piroliză rezultă ca subprodus cantităţi de păcură cracată egale cu cele de etilenă, a căror valorificare trebuie asigurată. Acest subprodus poate fi utilizat la fabricarea negrului de fum sau a unor tipuri de cocs de petrol.

În ceea ce priveşte capacităţile de producţie ale instalaţiilor de etilenă, în prezent, cele mai mari sînt între 380 000 şi 450 000 t/an şi se estimează că, prin construirea unor compresoare şi a altor utilaje cheie de dimensiuni mai mari, va fi posibilă creşterea capacităţii instalaţiilor pînă la 700 000 t/an. La asemenea dimensiuni de capacitate, dimensionarea instalaţiei pe o singură materie primă devine riscantă. De aceea, se merge pe ideea unor instalaţii flexibile care să poată folosi un amestec de materii prime. În cazul în care nu se dispune de gaze de rafinărie sau nu se poate conta pe o alimentare îndelungată cu acestea, se merge pe un amestec de benzină şi petrol lampant care poate funcţiona la limită numai pe una dintre cele două materii prime menţionate. Această flexibilitate implică, însă, investiţii suplimentare. Pentru obţinerea olefinelor, în afara procedeelor convenţionale de piroliză, s-au pus la punct şi s-au perfecţionat, în ultimii ani, o serie de procese de cracare ce folosesc reziduuri grele sau ţiţei brut. Un grup de astfel de procedee, bazat pe cracare în flacără şi oxidare parţială, a fost pus la punct de Hoechst, BASF şi KOBE. Aceste procedee constau din arderea unui combustibil lichid în amestec cu aerul sau oxigenul în condiţii controlate şi din injectarea în gazele de combustie fierbinţi sau în flacără a fracţiilor grele. În aceste condiţii, se obţin randamente mari în olefine şi acetilenă în instalaţii mai ieftine decît cele de piroliză. La acest grup de procedeu, datorită formării în paralel şi de gudroane şi de gaze de combustie, costurile de separare a etilenei şi acetilenei sînt mai mari decît în cazul pirolizelor convenţionale. Ele sînt economice, numai cînd produsul principal este acetilena.

Alt grup de procedee care utilizează fracţii petroliere grele sau ţiţei brut folosesc reactoare de cracare în pat fluidizat. În aceste procedee, cocsul format în zona de cracare pe suprafaţa inertă a particulelor ce formează patul fluidizat sînt arse într-o instalaţie de regenerare pentru încălzirea particulelor inerte la temperaturi la care acestea, întîlnind materia primă proaspătă, o crachează. Instalaţiile construite de Lurgi şi BASF în deceniul trecut au implicat investiţii mari şi condiţii foarte severe de operare, care au descurajat pe eventualii noi beneficiari de a construi noi capacităţi.

Procedeul BASF de cracare constituie o combinare a cracării în pat fluidizat cu cracarea în flacără şi cu oxidarea parţială. Instalaţiile construite au fost profilate pe folosirea ţiţeiului brut. Acesta este oxidat parţial cu oxigen, într-un pat fluidizat alcătuit din particule de cocs obţinute prin cracare. În proces, se folosesc aburi şi oxigen, pentru a regenera partea inferioară a patului fluidizat şi a genera căldura necesară secţiunii superioare a reactorului în care are loc cracarea. Produsele cracate conţin polimeri şi gudroane care sînt recirculate în reactor, unde sînt cocsificate, asigurînd astfel cantitatea necesară de cocs pentru patul fluidizat.

Procedeul Ube foloseşte combustia parţială a materiei prime în atmosferă de oxigen, într-un pat fluidizat alcătuit din oxizi anorganici. În aceste condiţii, ţiţeiul este cracat la temperaturi ridicate cu un timp de staţionare în reactor redus. Răcirea produselor cracate este realizată cu ajutorul unui pat fluidizat care este apoi regenerat.

Procedeul Kureha foloseşte aburul de înaltă temperatură ca agent purtător de căldură. Supraîncălzirea aburului la circa 2000 °C se realizează într-un cuptor regenerator conţinînd o umplutură din material ceramic. Ţiţeiul brut preîncălzit este injectat în aburul supraîncălzit în reactor, condiţiile de reacţie fiind reglate prin temperatura şi debitul de abur. Randamentul în etilenă din ţiţei brut variază, între 20 şi 30%, în procedeele de oxidare parţială în pat fluidizat. Extinderea utilizării unor astfel de procedee pentru viitoarele instalaţii de etilenă este condiţionată de perfecţionarea separării subproduselor şi de obţinerea acestora din urmă în condiţii mai economice.

Pentru obţinerea unei etilene pentru polimerizare, instalaţia de piroliză este echipată cu secţii de fracţionare, cu reactoare catalitice, cu instalaţii de deshidratare şi de prelucrare a gazelor reziduale. Cu toate că instalaţiile de purificare a etilenei sînt complexe, şi materia primă folosită trebuie, uneori, supusă unor prelucrări preliminare, acest procedeu este larg folosit. Pentru valorificarea celorlalte subproduse rezultate de la piroliză, sînt, de asemenea, necesare purificări separate. Astfel, din fracţia C_4, dacă se urmăreşte valorificarea butadienei, aceasta trebuie supusă unei extracţii cu solvent. Fracţia lichidă C_5—C_8, rezultată, de asemenea, ca subprodus, poate fi folosită ca componentă la benzina auto sau la extragerea benzenului, toluenului şi xilenilor. Înainte de utilizare, această fracţie trebuie supusă unei hidrogenări catalitice. În cazul cînd această fracţie urmează a fi folosită ca adaos la benzine, este suficientă o singură hidrogenare catalitică pentru a transforma diolefinele în olefine. În cazul folosirii fracţiei menţionate la extracţia aromatelor, hidrogenarea trebuie să se facă în două trepte. Separarea aromatelor din fracţia C_5—C_8 hidrogenată constă din extracţia acestora cu un solvent, urmată de separarea, prin distilare, a benzenului de toluen şi de xileni.

Fracţia C_5 nehidrogenată, atunci cînd se separă, conţine izopren, care poate fi recuperat, dacă, din punct de vedere economic, acest lucru este justificat.

Enumerarea acestor instalaţii conexe unei instalaţii de piroliză demonstrează cît de greu se poate trece în instalaţiile existente de la o materie primă la alta. În general, instalaţiile conexe se pot completa, dar trecerea de la folosirea unei benzine la folosirea unui petrol lampant reprezintă, de fapt, modificarea condiţiilor de piroliză. Într-o astfel de situaţie deosebit de dificilă, luarea deciziei depinde de parametrii funcţionali la care au fost proiectate cuptoarele de piroliză şi, în principal, de condiţiile de severitate. Nu aceleaşi dificultăţi se întîmpină, de exemplu, dacă instalaţia este proiectată pe propan şi foloseşte parţial butanul.

În afara procedeelor descrise, în Australia, pentru obţinerea etilenei, se folosesc ca materie primă reziduurile brute provenite de la distilarea ţiţeiului. Într-o instalaţie de cracare termică folosind procedeul Paccal, aceste reziduuri au fost utilizate la obţinerea unui gaz combustibil încă din anul 1965. Perfecţionarea şi optimizarea procedeului de-a lungul a 18 ani a permis ca, în prezent, din reziduuri brute nevandabile în Australia să se producă, anual, din această instalaţie, 30 000 t etilenă, 17 000 t fracţii aromatice, 17 000 t gudron pentru negru de fum, precum şi mai multe tipuri de bitumuri.

Prin procedeul Paccal se pot valorifica reziduuri petroliere cu un raport C : H de 6,4—7,3 : 1. Cu cît acest raport este mai mic, cu atît rezultă mai multă etilenă şi mai puţine gudroane. Astfel, dacă reziduurile petroliere conţin C : H de 6:4, cantitatea de etilenă formată reprezintă 22% din cea de materii prime, în timp ce la un raport C : H de 7,7, cantitatea de etilenă scade la 15%.

În acest procedeu reziduul brut folosit ca materie primă este pulverizat într-un cuptor vertical umplut cu cărămidă refractară şi încălzit la 1200°C. Instalaţia cuprinde minimum două cuptoare care lucrează alternativ. Într-un ciclu de 4 minute, fiecare cuptor suportă alimentarea cu materie primă pulverizată, admisia de aburi, şi regenerarea cuptorului cu aer. Reacţia de cracare fiind endotermă, durata unui ciclu este scurtă, timpul de reacţie efectiv fiind de 75 secunde. Cărămizile refractare sînt rezistente la şoc termic şi la eroziune. Cocsul depus în timpul reacţiei de cracare este ars în timpul regenerării, cînd temperatura cuptorului este readusă la 1200°C. Gazele fierbinţi sînt răcite cu recuperarea căldurii. Cuptoarele sînt construcţii cilindrice verticale, cu un diametru de 4 m şi o înălţime de 15 m.

Randamentele obţinute, în funcţie de proveniența reziduurilor, sînt următoarele:

Reziduuri din	Ţiţei Australian	Ţitei de Indonezia	Ţiţei Iranian
Greutate specifică	0,88	0,89	0,975
C : H	6,4	6,3	7,7
Randamente:			
etilenă %	21	20	15
propilenă %	7	7	5
benzen	7	7	5
toluen	3	3	2
xilen	1	1	1
gudroane	13	13	22

Problema preţurilor materiilor prime necesare industriei chimice, precum şi a preţurilor produselor realizate de această ramură industrială constituie o preocupare majoră a cercurilor industriale din străinătate. Este binecunoscut faptul că industria chimică s-a dezvoltat în ultimele două decenii pe linie petrochimică, domeniu în care s-au făcut cele mai ample cercetări, s-au introdus procedee economice şi s-au realizat cele mai mari investiţii. Astfel, din producţia totală de produse chimice a concernului vest-german BASF, 80% se bazează pe produse petroliere şi 15% pe gaze naturale. Dintre produsele firmei Bayer, 50% provine din produse petroliere. Creşterea bruscă şi anormală, în raport cu indicele mediu de inflaţie de pe pieţele capitaliste, ridică foarte serios problema dezvoltării, în continuare, a capacităţilor de producţie pe bază de produse petroliere. Lupta ce s-a dus în deceniul trecut între acetilena provenită din carbid şi etilena provenită prin piroliza fracţiilor petroliere ca sursă de materii prime pentru polimerii vinilici şi care s-a soldat, ca să se folosească exemplul cel mai reprezentativ, cu fabricarea clorurii de vinil prin oxiclorurare, a constituit, în acea perioadă, o orientare ce s-a crezut a fi definitiv în favoarea petrochimiei. Dar, în prezent, în unele ţări care deţin zăcăminte de cărbuni şi gaze naturale şi trebuie să importe ţiţeiul, se pune din nou problema folosirii acetilenei în locul etilenei în fabricarea polimerilor vinilici. La fel de actuală a redevenit şi problema butadienei, în sensul că se cercetează posibilitatea folosirii acesteia la sinteza ciclohexanului utilizat pentru fibrele poliamidice.

În paralel, se studiază posibilitatea extinderii capacităţilor de hidrocracare, precum şi a capacităţilor de lichefiere a cărbunilor.

Cercetările ce se desfăşoară în prezent pe linia găsirii unor procedee mai economice urmăresc atît folosirea unor materii prime mai ieftine, cît şi realizarea produselor cu un consum cît mai redus de energie.

Printre subramurile industriei chimice care au suferit creşteri mari şi inegale de preţuri la materiile prime în anul trecut figurează şi industria lacurilor şi vopselelor. Pe piaţa vest-germană creşterea medie a preţurilor materiilor prime în perioada 1 octombrie 1972 — 1 octombrie 1973 a fost de 25%. Pe produse, în perioada menţionată, creşterile exprimate în procente, faţă de nivelul preţurilor practicate la 1 octombrie 1972, au fost la 1 octombrie 1973 următoarele:

ulei de in	245%	toluen	86%
ulei de ricin	85%	xilen	79%
sellac	120%	cresol	21%
stiren	125%		
viniltoluen	20%	solvent nafta	73%
răşini alchidice pe bază de ulei de ricin	29%	benzină specială	19%
		alcool izopropilic	15%
răşini alchidice pe bază de ulei de in	20%	*n* — butanol	49%
răşini fenolice	30—70%	izobutanol	30%
răşini poliesterice	21%	etilenglicol	47%
răşini epoxidice	10%	metilglicol	18%
diacetonalcool	24%	etilglicol	24%
metilizobutilcetona	17%	acetona	95%
acetat de butil	47%	metiletilcetonă	70%
clorură de metilen	16%	acetat de etil	8%
anhidridă tetrahidroftalică	33%	acetat de izobutil	30%
acid fumaric	30%	anhidridă ftalică	158%
fenol	89%	anhidridă maleică	104%
trimetil propan	9%	acid adipic	12%
stearat de zinc	54%	glicerina	8%
bioxid de titan	5%	pentaeritrită	13%
oxid de fier	15%	clorparafine	30%
pigmenţi organici	12%	oxid de zinc	9%
		pigmenţi de cadmiu şi crom	15%
		sulfat de bariu	16%

Este interesant de menţionat faptul că, în anul 1972, nivelul de preţuri în industria de lacuri şi vopsele, luînd ca bază anul 1962 = 100 a fost 82. În aceste condiţii, creşterile de preţuri efective din anul trecut sînt şi mai pregnante.

● ● ●

Uniunea Sovietică a dat în producţie prima linie de fabricare a îngrăşămintelor potasice de la Berjoniziky, cu o capacitate anuală de 1,7 mil.t/an. Cînd va fi gata, combinatul va produce în total 3,6 mil.t/an.

Un al doilea complex de îngrăşăminte potasice este în construcţie la Solikamsk. Cu intrarea în funcţiune a acestuia, producţia de îngrăşăminte potasice din zona Urali va ajunge la 10,8 mil. t/an.

★

Pe baza unui contract semnat între întreprinderea de stat Chemokomplex din Ungaria şi Technopromimport din Uniunea Sovietică, prima va livra o instalaţie pentru producerea sorbitolului ce se va monta în cadrul Combinatului de fabricare a vitaminelor de la Belgorod. Cu o capacitate anuală de 5 000 t, fabrica va costa 1,5 mil. ruble şi va fi gata în anul 1975.

Procedeul de fabricaţie se bazează pe un brevet ungar de conversie a hidrogenului la presiune ridicată.

★

În cadrul complexului petrochimic de la Sant Eufemia — Italia, firma UHDE construieşte, pe baza unui contract, o instalaţie de obţinere a clorului prin electroliza acidului clorhidric deşeu de la fabricarea izocianaţilor. Contractul prevede, de asemenea, şi realizarea măsurilor necesare privind controlul poluării mediului.

Clorul rezultat în cantitate de 32 000 t/an va fi utilizat la fabricarea a 40 000 t/an fosgen. Cea de a doua materie primă necesară, monoxidul de carbon, va rezulta ca subprodus la instalația de metanol planificată a se realiza tot aici. Intrarea în funcțiune a electrolizei va avea loc în anul 1975.

★

În Tunis, la Gabès, se construiește, la cheie, de către firma heurtey o fabrică pentru producerea anuală a 20 000 t fluorură de aluminiu, după procedeul Buss Ltd.
Acesta din urmă asigură know-how-ul, ingineria de bază și detaliu, precum și utilajele cheie. Ca materie primă se va folosi fluorura de calciu indigenă de calitate superioară. Intrarea în funcțiune este prevăzută pentru cnul 1976.

★

În Republica Togo este în construcție un mare combinat de îngrășăminte complexe care va costa 2 200 mil.franci belgieni. Acesta include o fabrică de acid sulfuric de 1 100 t/zi și alta de acid fosforic de 400 t P_2O_5/zi, care va lucra după procedeul Fisons cu semihidrat.
Capacitatea instalației de îngrășăminte nu a fost dată publicității.
Darea în funcțiune va avea loc la jumătatea anului 1976.

★

Începînd din februarie 1974, societatea europhos Ltd. din Anglia pune în vînzare un nou îngrășămînt, și anume, zgură fosfatică cu un conținut în P_2O_5 de 16%.
Produsul insolubil în apă dă rezultate bune pe soluri cu pH = 7.
Acesta se livrează sub formă de praf, cu o finețe de 80% mai mic de 100 microni și va costa circa 20 lire/t.
Fabrica are o capacitate anuală de 300 000 t și este amplastă la Port Talbot.

★

Societatea elvețiană tecnosel din Fribourg construiește în Iran, la Bandar Shahpur, pe baza unui contract semnat de curînd, o instalație pentru obținerea clorurii de sodiu prin evaporarea apei de mare cu ajutorul energiei solare. Aceasta asigură ingineria și utilajele, precum și asistența tehnică la montaj și punerea în funcțiune.
Fabrica va avea o capacitate de 500 000 t/an, din care circa 400 000 t vor fi folosite de Iran — Japan petrochemical pentru producerea clorului într-o cantitate de 223 000 t/an, respectiv 225 000 t/an hidroxid de sodiu, ce va fi gata la sfîrșitul anului 1976.
Clorul va fi folosit la fabricarea a 300 000 t/an monoclorură de vinil care va fi apoi convertită în policlorură de vinil.

★

Pe baza unui contract în valoare de 350 mil. Dh semnat cu firma National Oil Corporation din Libia, Societatea UHDE va construi, la cheie, o fabrică de amoniac.
Complexul amplasat la Marsa el Brega include instalația de amoniac de 1 000 t/zi, uzina electrică și unitatea de desalinizare a apei necesare.
Darea în funcțiune va avea loc în anul 1976, produsul finit deocamdată fiind prevăzut a se exporta.
În cadrul aceleiași localități este planificată construirea unei fabrici de metanol de 1 000 t/zi, care va aplica tehnologia I.C.I.

★

În Spania, la Sabinanigo, se mărește producția de clorat de sodiu și potasiu prin montarea unei noi linii tehnologice cu o capacitate anuală de 12 000 t.
Aceasta va lucra după procedeul electrochimic Krebs și va fi echipată cu celule tip NC 12 cu anozi metalici.

★

Pe baza unui contract de cooperare tehnico-economică semnat în octombrie 1973, firma Shell urmează să construiască, în Polonia, o instalație pentru fabricarea insecticidelor organo—fosforice, după o tehnologie ce le aparține.
Primul dintre aceste produse comercializat, sub denumirea de Birlane, urmează să apară pe piață în anul 1977.

★

Întreprinderea de stat polimex — cekop a semnat un contract cu petrocarbon Ltd. Anglia, privind livrarea a două fabrici de azot — oxigen.
Amplasate la Brzeg Dobny și Lodz, fiecare va produce zilnic 70 t azot lichid și 35 t oxigen lichid. Investițiile se ridică la 2 mil. lire și urmează să se termine la jumătatea acestui an.

★

Pe baza unui contract în valoare de 15 mil. dolari încheiat cu techmas-limport, Societatea eurotecnica va livra uniunii sovietice o instalație pentru fabricarea benzenului utilizînd ca materie primă gazolina de la piroliză.
Aceasta va asigura proiectarea, ingineria, supravegherea la construcție și montaj, precum și darea în funcțiune prevăzută pentru anul 1976.
Fabrica va aplica procedeul Pyrotol aparținînd firmei Hondry, care conduce la obținerea numai a benzenului, fără alte produse.

★

La Koahsiung — Taivan este în construcție prima instalație industrială din lume de prelucrare a ilmenitelor în circuit închis fără efluenți, aplicînd tehnologia firmei benilite — corporation of america. Capacitatea insta lației este de 30 000 t/an ilmenit și urmează să fie gata în 1975.
Pentru regenerarea acidului clorhidric epuizat ce urmează a fi recirculat, se va aplica procedeul Woodall — Duckham, firma asigurînd proiectarea, ingineria și darea în exploatare a fabricii.

★

În Anglia, la Hindley Green, este în construcție o nouă fabrică pentru producerea fibrelor de sticlă ce urmează să intre în funcțiune în anul 1975.
În felul acesta, se va satisface necesarul intern, iar instalația mai veche și neeconomică de la Dungannon se va închide. Investițiile unității noi se ridică la 2 mil. lire.

★

Kellogg construiește, pe baza unui contract realizat cu firma Agrico, un mare complex de îngrășăminte cu azot amplasat la Verdigris River — Oklahoma — S U A.
În valoare de 46 mil. dolari, complexul include o fabrică de amoniac cu o capacitate de 426 000 t/an și alta pentru obținerea a 600 000 t/an soluție de uree — azotat de amoniu, cu 32% azot, cea mai mare de acest fel din lume.
Întreg complexul este prevăzut cu echipament pentru controlul poluării mediului înconjurător.
Darea în funcțiune va avea loc în anul 1975.

★

În Albania, în cadrul Combinatului de îngrășăminte cu azot de la Fieri, a intrat în producție o fabrică de uree, construită cu asistență tehnică a unor întreprinderi specializate din Republica Populară Chineză.
O parte importantă din produsul finit va fi utilizată la hrana animalelor.

★

Societatea engleză I.C.I. va construi în India, pe baza unui contract de colaborare, un complex chimic pentru fabricarea amoniacului și ureei bazat pe gazeificarea cărbunelui după procedeul Koppers GmbH.
Proiectul care va costa 67 mil.lire prevede o fabrică de amoniac de 900 t/zi și alta de uree, cu o capacitate de 1 260 t/zi.
În India mai sînt alte trei instalații care aplică gazeificarea cărbunelui, și anume la Korba, Ragundam și Talcher.

★

În Coreea de Sud, în regiunea yosukwangyang, se construiește, cu ajutorul tehnic a trei firme japoneze, o fabrică de metanol cu o producție zilnică de 1 000 tone.
Aceasta va consta 10 bilioane yeni și va începe să producă în martie 1975.

★

În cincinalul în curs, fabrica de superfosfat simplu de la Szolnok — Ungaria urmează să se modernizeze, mărindu-și capacitatea cu încă 80 000 t/an.
Echipamentul instalației, care va aplica cele mai moderne tehnologii, va costa 25 mil. forinți și se va realiza în țară.

★

În India, la Edayar, se va construi, cu ajutorul tehnic al firmei vest — germane Karl Fischer, o instalație pentru producerea anuală a 1 500 t acid formic. Proiectul urmează a fi gata în decembrie 1975.

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Calcularea echilibrului de faze şi a distribuţiei maselor moleculare în decomprimarea parţială a amestecurilor polietilenă-etilenă. La sinteza polietilenei de densitate mică, amestecul polietilenă-etilenă poate fi format din una sau mai multe faze, depinzînd de distribuţia maselor moleculare a polimerului, precum şi de temperatura şi presiunea în reactor. Astfel, la 3000 atm şi 300°C, amestecul este alcătuit dintr-o fază; la reducerea temperaturii şi presiunii, de exemplu la 900 atm şi 260°C, se formează două faze, una fiind alcătuită, în special, din polietilenă, iar cealaltă, în special, din etilenă. Pentru separarea produsului şi recircularea etilenei nereacţionate este necesară decomprimarea amestecului de reacţie. Se arată în ce măsură ecuaţia teoriei stării staţionare a lui Prigonine, Flory, Patterson etc., cu privire la soluţii de molecule înlănţuite poate fi aplicată pentru calcularea echilibrelor de fază între faza bogată în polimer şi faza bogată în etilenă, ţinînd seamă de distribuţia maselor moleculare a polimerului. Pentru ilustrarea calculelor, rezultatele au fost obţinute în cazul condiţiilor, alese arbitrar, de 260°C şi 200, 500 şi 900 atm.

Bonner, D. C., Maloney, D. P. şi Pausnitz, J. M., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **13**, nr. 1, ian. 1974, p. 91—93.

Studiu cu privire la cinetica reacţiei între fluorină şi acid sulfuric A fost studiată reacţia dintre fluorină şi acid sulfuric în domeniul de temperatură 250—450°F, atît în sistem de reactor, cu funcţionare intermitentă, care lucrează izotermal şi furnizează date pentru separare iniţială a modelelor de viteză postulate, cît şi în sistem de reactor continuu proiectat pentru operaţii care să se efectueze în condiţii de simulare apropiată a practicii industriale. S-au stabilit trei modele de viteză care dau corelaţii la fel de satisfăcătoare pentru date atît în cazul reactorului cu funcţionare intermitentă, cît şi în cazul reactorului cu funcţionare continuă. Toate aceste trei modele indică o strînsă dependenţă de concentraţia acidului sulfuric. Valorile energiilor de activare pentru modele sînt apropiate de 16 000 Btn/lb.mol.

Candido, D. şi Mathur, G. P., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **13**, nr. 1, ian. 1974, p. 20—26.

Cinetica dehidrogenării oxidative a butenei la butadiena peste un catalizator de ferită. Recent, s-au dezvoltat procese oxidative pentru convertirea butenei în butadienă, aceste procese oferind diverse avantaje semnificative faţă de procesele mai vechi. În acest context, s-au efectuat lucrări de laborator pentru dezvoltarea unui proces de dehidrogenare oxidativă a butadienei, folosind un catalizator de ferită. Studiul efectuat de autori se referă la cinetica acestui proces. S-a lucrat într-un reactor cu curgere în bloc, cu un catalizator de spinel $ZnCrFeO_4$ (raportul Zn : Cr : Fe fiind aproximativ 1 : 1 : 1), la temperaturi de 600—680°F, cu fracţie molară de butenă 0,05—0,1, fracţie molară de oxigen 0,031—0,062, presiune de aproximativ 1 atm şi diferite viteze volumice. S-a observat că selectivitatea faţă de butadienă rămîne ridicată (94—97%) la toate seriile de experienţe efectuate, chiar în cazul conversiilor de butenă variind între 5 şi 70%. Viteza de formare a dioxidului de carbon urmează o cinetică de ordinul zero. Viteza de formare a butadienei, însă, nu urmează o cinetică de ordin simplu ; i s-a stabilit o expresie de viteza semiempirică.
Modelul de viteză dezvoltat reprezintă în mod satisfăcător comportarea cinetică a sistemului şi poate fi folosit la studii de proiectări de reactoare.

Sterrett, J. S. şi Mcllvried, H. G., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., nr. 1, ian. 1974, p. 54—59.

Cinetica reacţiilor tribochimice. S-a cercetat cinetica reacţiilor tribochimice ale corpurilor solide în prezenţa unei atmosfere gazoase. Reacţia decurge în principal în faza adsorbită. Viteza transformării tribochimice depinde de concentraţia reactanţilor adsorbiţi pe suprafaţa corpurilor solide, în timp ce starea de legătură a adsorbatului este de mai puţină importanţă. La prelucrarea tribomecanică are loc simultan un transfer al adsorbatului în interiorul corpului solid, o triboadsorbţie, a cărei viteză depinde de concentraţia superficială a adsorbatului. La prelucrarea mecanică apar stări staţionare, echilibre tribochimice, depinzînd de cinetica tribosorbţiei şi procesele de triboreacţie. Se analizează în special sistemele de reacţie Fe-Co, Ni-Co, ^{85}Kr-Cu, CO_2-Cu.

Henicke, G., şi Sigrist, K. D., Chem. Tech. (Berlin), **26**, nr. 2, febr. 1974, p. 70—75.

Cinetica hidrogenării selective a dimetiletinilcarbinolului pe paladiu, în fază de vapori. II. Reacţia dimetiletinilcarbinolului cu deuteriu şi efectul cinetic izotopic. Una din posibilităţile de elucidare a mecanismului procesului de hidrogenare selectivă a dimetiletinilcarbinolului (DMEC), intermediar important la sinteza izoprenului din acetonă şi acetilenă, constă în folosirea izotopilor în scopul verificării schemei propuse. Pentru aceasta s-au măsurat efectele cinetice izotopice în reacţia de hidrogenare a DMEC la dimetilvinilcarbinol, la înlocuirea hidrogenului cu deuteriu; de asemenea s-a cercetat şi caracterul produselor rezultate în urma reacţiei dimetiletinilcarbinolului cu deuteriu.
S-a investigat reacţia dimetiletinilcarbinolului cu deuteriu, în fază de vapori, pe un catalizator de paladiu, în sistem fără gradient, la temperaturi de 153 şi 203°C.
Efectele cinetice izotopice în reacţia de hidrogenare a DMEC la înlocuirea hidrogenului cu deuteriu sînt de 1,8—1,9. Calculul teoretic al efectului cinetic izotopic pe baza mecanismului de reacţie propus anterior duce la valori apropiate de cele obţinute experimental. Cu ajutorul metodelor spectroscopice IR, spectrometriei de masă şi RPM au fost obţinute date despre repartiţia deuteriului în produsele de reacţie.

Levin, D. Z., Prokofiev, E. P., Gudkov, B. S., Kiperman, S. L. şi Besprozvannîi, M. A., Kinetika i Kataliz, **15**, nr. 1, ian.-febr. 1974, p. 98—103.

Metale intercalate în grafit. II. Reacţii Friedel-Crafts cu $AlCl_3$-grafit. Intercalarea metalelor şi sărurilor în reţeaua grafitului modifică simţitor comportarea chimică a speciilor intercalate. S-a menţionat că triclorura de aluminiu poate fi intercalată în grafit, în atmosferă de clor. Autorii au comparat reactivitatea clorurii de aluminiu în grafit cu aceea a clorurii de aluminiu pure, utilizate drept catalizator în reacţii Friedel-Crafts. Pe baza rezultatelor obţinute se conclude că clorura de aluminiu intercalată în reţeaua grafitului se comportă ca un catalizator mai blînd decît clorura de aluminiu pură la reacţiile de alchilare şi dă mai puţine produse de polisubstituţie.

Lalancette, J. M., Fournier-Breault, M. J. şi Thiffault, R., Can. J. Chem., **52**, nr. 4, febr. 1974, p. 589—591.

Influenţa compuşilor arsenului asupra procesului de oxidare a bioxidului de sulf în catalizatori topiţi. S-a cercetat influenţa trioxidului de arsen, prezent ca impuritate în bioxidul de sulf, asupra procesului de oxidare a SO_2, într-un catalizator format dintr-o topitură de pirosulfat de potasiu şi pentoxid de vanadiu (cu un conţinut de cca 40% V_2O_5). S-a stabilit că prezenţa arsenului nu influenţează în mod sensibil activitatea catalizatorului, As_2O_3 oxidîndu-se pînă la As_2O_5, care se combină cu potasiul din masa topită de catalizator.

Kostin, L. P., Bankov, B. P., Ketov, A. N., Pecikovski, V. V., Vasiliev, B. T. şi Usenko, N. A., Izv. Vîsşih Ucebn. Zavadenii., Him. i Him. Tehnol., **17**, nr. 1, 1974, p. 76—79.

Natura centrilor activi în sistemul catalitic tetrabutoxititan — alchil de aluminiu. Ca urmare a studiului cinetic a reacţiei de dimerizare a etilenei în prezenţa unui sistem catalitic Ziegler-Natta tetrabutoxititan-trietilaluminiu — s-a conchis că centrii activi sînt complecşii titanului, legaţi cu punţi de hidrocarburi Ti—CH_2—CH_2—Ti. A prezentat interes stabilirea mecanismului de acţiune a sistemului catalitic în cazul înlocuirii trietilaluminiu-

lui cu triizobutilaluminiu. Din aceste considerente s-a studiat cinetica dimerizării etilenei în dizolvanți (hidrocarburi) în prezența sistemului tetrabutoxititan și triizobutilaluminiu, precum și structura compușilor intermediari de reacție.
Se prezintă: curbele cinetice de dimerizare, (în condiții comparabile) pentru cei doi cocatalizatori; curbele cinetice de formare a 1-butenei și de consum a etilenei; dependența randamentului și vitezei de dimerizare de raportul Al/Ti; formarea complecșilor paramagnetici în absența și în prezența etilenei în sistem; curbele cinetice de formare a metaletanilor și modificarea vitezei de dimerizare în timp. Rezultatele au arătat că în urma reacției etilenei cu compușii intermediari se formează bititanetan (Ti—CH_2—CH_2—Ti), care reprezintă centrii activi de tip biciclic.

Djabiev, T. S., Diacikovskii, F. S. și Karpova, N. D., Kinetika i Kataliz, **15**, nr. 1, ian.-febr. 1974, p. 67—71.

Relații între proprietățile de semiconductori și proprietățile catalitice ale unor oxizi. Pe baza unor exemple ilustrative — oxizi de ceriu, de toriu și oxizi micști de uraniu și toriu — se arată că activitatea catalitică poate fi corelată de conductivitatea electrică a acestor oxizi. Se caută să se interpreteze cinetica catalizei pe semiconductori, cu ajutorul teoriilor electronice ale catalizei.

Claudel, B., Ind. Chim. Belge, **39**, nr. 2, feb. 1974, p. 149—159.

INGINERIE CHIMICĂ

Transferul de masă al curgerea într-o singură fază în straturi de umpluturi. Întrucît multe procese industriale care includ contactul gaz-solid sau lichid-solid au loc în straturi de umpluturi, cunoașterea vitezelor de transfer de masă între fluid și particulele umpluturii sînt esențiale pentru proiectare.
Este discutată, în mod critic, problema transferului de masă în straturi de umplutură și se stabilește o corelație bazată pe rezultatele unor studii efectuate. În această corelație, influența amestecării axiale și disturbanțele de curgere datorate pereților umpluturii pot fi considerate minime. Se face o comparație între ecuația stabilită și rezultatele obținute experimental.

Colguhoun,-Lee, I. și Stepanek, J., Chem. Engr., nr. 282, feb. 1974, p. 108—111.

Calculul indicilor fundamentali ai proceselor de separare prin hidrociclonare. Hidrocicloanele se utilizează în prezent în mod curent pentru îngroșarea și limpezirea soluțiilor care conțin suspensii fine, pentru clasificarea pulberilor fine etc. Autorii propun o nouă metodă de calcul pentru determinarea indicilor de separare a fazelor în hidrocicloane, bazată pe teoria matematică a proceselor întîmplătoare. Se indică formulele pentru calculul antrenării fazei solide în funcție de durata de menținere a particulelor în hidrocicloane și de parametrii tehnologici ai procesului. Formulele deduse pot fi aplicate în practica proceselor de hidrocicloane.

Kutepov, A. M. și Nepomneașcii, E. A., Izv. Vîsșih Ucebn. Zavadenii, Him. i. Him. Tehnol., **16**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 1749—1753.

Modelarea matematică a instalațiilor de cristalizare. Modelarea matematică a instalațiilor de cristalizare este deosebit de avantajoasă, în special pentru instalațiile cu un grad de complexitate ridicat, putînd asigura: 1) alegerea metodei de suprasaturare; 2) alegerea tipului optim de aparatură; 3) stabilirea celei mai raționale scheme tehnologice; 4) stabilirea regimului tehnologic optim. Se prezintă modelul matematic al unei instalații combinate de cristalizare.

Strelțov, V. V., Suprunov, N. A., Slivcenko, E. S. și Rumeanțev, M. B., Izv. Vîsșih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **17**, nr. 1, 1974, p. 124—128.

Modelarea unui reactor de sulfonare cu trioxid de sulf în film subțire. Trioxidul de sulf este un compus extrem de reactiv, fiind un agent de oxidare, cît și de sulfonare. Întrucît reacția de sulfonare este instantanee și exotermă, SO_3 lichid nu poate fi adăugat direct în materialul organic ce trebuie sulfonat, ci trebuie în prealabil vaporizat și diluat cu aer.
Un sistem uzual pentru reacția trioxidului de sulf cu materiale organice este un reactor tubular de sulfonare în film subțire. Se prezintă un model ingineresc pentru prezicerea temperaturii longitudinale și a profilelor de conversie ale filmului de lichid organic în timpul trecerii lui prin tubul reactorului. Cu acest model se poate prezice calitatea produsului în diferite condiții de lucru, rezultatele obținute fiind în bună concordanță cu cele stabilite pe cale experimentală.

Johnson, G. R. și Crynes, B. L., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **13**, nr. 1, ian. 1974, p. 6—14.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sinteza, sinterizarea și microstructura soluțiilor solide CaO-La_2O_3. S-au obținut probe de material ceramic, pe bază de soluții solide de CaO în La_2O_3. Sinteza produselor se bazează pe coprecipitarea carbonaților sau oxalaților de calciu și lantan dintr-o soluție care conține în amestec azotații elementelor respective. Precipitarea se termină la $pH = 9$. Precipitatul, după uscare, se macină, se calcinează la 1050°C, pentru descompunerea carbonaților sau a oxalaților, iar amestecul de oxizi obținut se presează la circa 4000 kgf/cm² și se sinterizează la temperaturi de 1300—1750°C, în funcție de caracteristicile dorite ale produsului finit. S-a cercetat la microscop structura probelor obținute și influența condițiilor de lucru asupra caracteristicilor acestora.

Popilski, R. I., Baranova, T. F., Pankratova, V. S. Ievleva, J. I., Beleanina, R. G., Golovkina, N. E. și Șmatko, B. A., Neorg. Materiali, **10**, nr. 1, ian. 1974, p. 65—70.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Influența mediului gazos asupra conținutului de siliciu prezent ca impuritate în germaniul cristalin. În mod obișnuit, siliciul apare ca impuritate în toate etapele procesului de obținere și purificare a germaniului, provenind atît din materia primă, cît și din materialele de construcție ale aparaturii și din mediul gazos. S-au cercetat experimental modalitățile de reducere a conținutului de Si în Ge metalic și s-a stabilit că acesta se poate reduce substanțial prin tratarea cu oxigen a germaniului topit, în timpul procesului de cristalizare. Prin cristalizarea dirijată a germaniului, la temperatura de 1100°C, în mediu de argon, cu un adaos de 0,02% vol. O_2, concentrația siliciului, prezent ca impuritate, se reduce sub limita de sensibilitate a analizelor chimice (2.10^{-5} % vol.).

Levinson, D. I. și Nefedov, V. N., Neorg. Materiali, **10**, nr. 1, ian. 1974, p. 9—12.

Studiul sistemului Ce-Ge. În vederea stabilirii caracteristicilor semiconductoare ale germaniurii de ceriu, s-a cercetat sistemul binar Ce-Ge, folosind metodele termodiferențială, roentgenografică, de analiză a microstructurii și a microdurității. Pe baza datelor obținute a fost trasată diagrama de echilibru Ce-Ge și s-a stabilit existența în sistem a următorilor compuși intermetalici: Ce_5Ge_3, CeGe, Ce_2Ge_3 și $CeGe_3$ Compusul Ce_5Ge_3 se formează pe baza unei reacții peritectice. Compusul $CeGe_2$, la temperatura de 600°C, prezintă un punct de transformare termică.

Rustamov, P. G., Nasibov, I. O. și Alieva, M. M., Neorg., Materiali, **10**, nr. 1, ian. 1974. p. 13—17.

Carbura de siliciu. Pînă în prezent, obținerea carburii de siliciu se face conform indicațiilr lui Acheson (1891), în cuptor cu rezistență electrică, din cuarț și cocs, procedeul suferind doar unele îmbunătățiri. Totuși, toate încercările de a înlocui acest procedeu discontinuu și cu cerințe mari de energie printr-o tehnologie modernă, nu au dat rezultate.
În articol sînt discutate problemele obținerii SiC și tendințele de dezvoltare în acest domeniu. Se pare că cele mai bune perspective, din punct de vedere economic, ar avea tehnologia Whisker.

Fuchs, H., Chem. Ing. Tech., **46**, nr. 4, feb. 1974, p. 139—142.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Procesul de clorurare continua a ferofosforului în cloruri topite. Ferofosforul constituie subprodusul rezultat din procesul electrotermic de reducere a fosfaților naturali, în vederea obținerii acidului fosforic.

S-au cercetat posibilitățile de valorificare a ferofosforului de compoziția: 26,42% P; 67,05% Fe; 2,14% Si; 3,52% Mn, într-o topitură de cloruri, de compoziție: 82% $FeCl_2$; 14,3% $MnCl_2$; 3,7% $FeCl_3$, precum și în topituri de $FeCl_2$ + MeCl, în care MeCl = NaCl; KCl; $CaCl_2$. Rezultate optime s-au obținut în amestecuri topite de $FeCl_2$ și săruri alcaline halogenate, la temperaturi de 650—800°C. A fost dedusă o ecuație care exprimă viteza procesului de clorurare în funcție de consumul de clor și de ferofosfor.

Teterevkov, A. I., Pecikovski, V. V., Tumanov, V. V. și Fomina, E. A., Izv. Vîsșih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 12, 1973, p. 1853—1857.

Purificarea acidului clorhidric de toluen și clorsilan prin metoda adsorbției pe zeoliți sintetici. Purificarea acidului clorhidric rezidual de impuritățile existente este o problemă actuală a cărei soluție permite reutilizarea lui la obținerea produselor industriale deficitare, prin aceasta procesul de purificare fiind rentabil din punct de vedere economic. Un alt aspect, nu mai puțin important, constă în micșorarea considerabilă a cantității de ape reziduale cu conținut de săruri (cloruri).

S-a urmărit purificarea prin adsorbție a HCl, rezultat din procesul de obținere a lacurilor organice pe bază de siliconi, de impuritățile de toluen și clorsilani, prin folosirea zeoliților sintetici.

Studierea sorbției toluenului și clorsilanilor din HCl cu zeoliți rezistenți la acizi în condiții dinamice (la diferite viteze de alimentare și înălțimi a stratului de adsorbent) a arătat că adsorbția toluenului din acidul clorhidric de către zeoliți se supune, formal, regulii lui Șilov.

În procesul de purificare a acidului clorhidric de toluen și clorsilani, zeoliții pot fi folosiți de mai multe ori, regenerarea în curent de azot (150—200°C, timp 2—2,5 ore), fiind totală.

Alexandrova, G. I. și Timoșenko, V. P., J. Prikl. Him., **47**, nr. 2, febr. 1974, p. 261—263.

Influența substanțelor superficial active asupra procesului de depunere a peliculelor de cupru. Cea mai rentabilă cale de valorificare a deșeurilor de cupru o constituie obținerea electrolitică a tablelor de cupru, la intensități mari de curent (10—20 A/dm^2). S-a cercetat efectul introducerii unor substanțe superficial active în băile de electroliză, de compoziția: 200 g/l $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 100 g/l H_2SO_4. S-a constatat că în prezența adaosurilor care măresc polarizarea catodică (clei, leșie bisulfitică) și a unor substanțe organice care conțin sulf și azot, calitatea depunerilor se îmbunătățește.

Depuneri lucioase și compacte se obțin, de asemenea, în cazul introducerii în electrolit a substanțelor superficial active, care cuprind în structura lor mai multe grupe polare.

Gușcina, G. I. și Kolevatova, V. S., Izv. Vîsșih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 11. noiemb. 1973, p. 1709—1711.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Cercetarea reacțiilor dintre componentele sistemului cuaternar carbonat de potasiu-fosfat acid de potasiu-carbamidă-apă. În legătură cu dezvoltarea producției de îngrășăminte chimice complexe, s-a cercetat pentru prima dată sistemul cuaternar K_2CO_3-K_2HPO_4-$CO(NH_2)_2$-H_2O, în intervalul temperaturilor cuprinse între —37,5 și +80°C. Au fost determinate punctele univariante ale politermelor de solubilitate existente în sistem și fazele de echilibru corespunzătoare. S-au cercetat o serie de diagrame reprezentînd diferite secțiuni ale sistemului cuaternar, pe baza cărora se poate efectua alegerea compoziției necesare a elementelor nutritive componente, în vederea producției de îngrășăminte alcaline lichide.

Velikanova, L. V. și Bergman, A. G., Izv. Vîsșih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **17**, nr. 1, 1974, p. 7—10.

Obținerea carboamofosului granulat într-o instalație pilot cu pat fluidizat. S-a cercetat tehnologia producerii îngrășămintelor fosforoase complexe cu adaos de carbamidă (carboamofos) într-o instalație pilot de fluidizare. În proces s-a folosit o pulpă cu concentrații de 40—67,5%, la un raport N : P_2O_5 cuprins între 1 : 1 pînă la 4 : 1. Temperatura pulpei introduse la fluidizare a variat între 50 și 80°C. Rezultate optime s-au obținut la o temperatură a stratului fluidizat de 70—75°C, cînd se produc granule uniforme de îngrășămînt, cu o bună rezistență mecanică și la o productivitate ridicată a instalației.

Se dă schema de principiu a instalației pilot.

Sarbaev, A. N., Kirillov, I. P., Mihailov, I. I. și Litov, I. N. Izv. Vîsșih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol, **16**, nr. 12, dec. 1973, p. 1858—1861.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza unor esteri monotienilalchilici ai acizilor alifatici dicarbonici. În reacțiile de sinteză ale cetolactonelor macrociclice, utilizînd compuși din seria tiofenului, o etapă intermediară importantă o constituie obținerea esterilor monotienilalchilici ai acizilor alifatici dicarbonici. A fost elaborată o nouă metodă de sinteză a semiesterilor acizilor dicarboxilici, care s-a utilizat pentru obținerea unor compuși din categoria cercetată, printre care se numără: esterul mono-[3-(tienil-2)-propilic] al acidului adipic și esterul mono-[2-(tienil-2)-etilic] al acidului pimelic. Se indică metodele de sinteză.

Tait, S. Z., Dudinov, A. A., Alașev, F. D. și Goldfarb, I. L., Izv. Acad. Nauk. SSSR, Ser. Him., nr. 1, ian. 1974, p. 148—152.

Aromatizarea izoheptanilor în prezența catalizatorului de alumină-platină. S-a studiat detaliat aromatizarea, în prezența catalizatorului de alumină-platină, a alcanilor normali C_6—C_8.

Datele de literatură privind aromatizarea izoalcalilor sînt sumare și se referă la termenii C_8—C_9. S-a urmărit stabilirea influenței structurii unor izoheptani asupra mecanismului aromatizării, precum și reactivitatea în prezența catalizatorului de alumină-platină.

S-au studiat transformările a cinci izoheptani (2-metilhexan, 3-metilhexan, 3-etilpentan, 2,3- și 2,4-dimetilpentan) și trei alchilciclopentani (etilciclopentan, 1,2- și 1,3- dimetilciclopentan) în prezență de catalizatori acizi și alcalini de alumină-platină, la presiune atmosferică, în curent de hidrogen, în intervalul de temperatură 370—520°C, în condițiile unui regim microcatalitic cu impulsuri.

Aromatizarea izoheptanilor se produce ca urmare a reacțiilor de dehidrociclizare C_5- și C_6-.

A fost stabilită influența structurii izopentanilor inițiali asupra rolului reacției de dehidrociclizare C_5- și C_6- în procesul de aromatizare.

Usov, I. N., și Ilin, V. F., Neftehimii, **14**, nr. 1, ian-febr. 1974, p. 49—55.

Izomerizarea oxidului de propenă la alcoolalihc. O dată cu obținerea oxidului de propenă din propenă prin epoxidarea cu hidroperoxizi organici a devenit posibilă realizarea industrială a fabricării alcoolului alilic prin izomerizarea oxidului de propenă.

S-a studiat reacția de izomerizare a oxidului de propenă la alcool alilic în prezența celui mai eficient catalizator actual al acestei reacții — fosfatul de litiu trisubstituit, Li_3PO_4.

A fost stabilită structura catalizatorului și au fost alese condițiile de efectuare a reacției de izomerizare a oxidului de propenă la alcool alilic (temperatura 300—320°C, presiune apropiată de cea atmosferică, timp de contact 5—8 s).

Formarea alcoolului alilic și aldehidei propionice prin izomerizarea oxidului de propenă pe catalizatorul studiat are loc după două reacții paralele.

Se propune un mecanism pentru reacția de izomerizare pe catalizator bazic, mecanism care permite explicarea rolului catalitic al centrilor bazici și a apei legate chimic în activitatea catalizatorului, precum și explicarea selectivității reacției.

Bobilev, B. N., Farberov, M. I., Melnik, L. V. și Ovcinnikova, T. F., Neftehimiia, **14**, nr. 1, ian.-febr. 1974, p. 106—112.

Oxidarea compușilor alchilaromatici cu acetat de cobalt (III). S-a studiat cinetica și termodinamica reacției ionului de Co^{3+} cu compuși alchilaromatici.

Această reacție poate decurge cu formarea unui complex intermediar. Viteza formării acestuia se supune legii reacțiilor de ordinul doi (ordinul întîi față de reactanți) și depinde de bazicitatea compusului aromatic.

Substituienții electrofili duc la micșorarea vitezei reacției studiate mult mai mult decît la micșorarea constantei de echilibru a formării complexului intermediar, iar la substituienți se menține dependența lui Hammett, cu ρ egal cu -1,2 și, respectiv, -0,5.

S-au determinat parametrii termodinamici ai reacției.
Viteza de formare a complexului depinde de concentrația ionilor de Co^{2+} din soluție, care formînd [Co^{2+}, Co^{3+}], duc la scăderea atît a vitezei de formare a complexului cît și a constantei de echilibru.

Sapunov, V. N. și Longu Abdennuk, Kinetika i Kataliz, **15**, nr. 1. ian.-febr. 1974, p. 30—33.

Cercetări în domeniul cetoalcoolilor acetilenici. În literatură se găsesc puține informații referitoare la cetoalcoolii acetilenici, în special la γ -cetoalcooli.
S-a studiat sinteza a patru γ -cetoalcooli acetilenici terțiari din seria alifatică obținuți prin condensarea cetonelor α -acetilenice (radicalul legat de gruparea cetonică fiind: CH_3, C_2H_5, C_3H_7 și *izo*-C_3H_7), cu acetona, în condițiile reacției Favorski. Sînt date constantele fizice (temperatura de fierbere, d_4^{20}, n_D^{20}, MR_D) și unele rezultate analitice (conținut de C și H). Compușii sintetizați au fost obținuți cu randamente cuprinse între 27,8 și 41,5%. Folosirea unei cantități de hidroxid de potasiu de trei ori mai mare decît cantitatea necesară calculată duce la formarea unui γ -glicol diterțiar, 2,5-dimetil-3-hexil-2,5-diol. Se propune un mecanism al reacției de formare a acestui glicol în timpul reacției.

Mihailovskii, D. I., Mihailovskaia, V. N. și Favorskaia, T. A., J. Org. Him., **10**, nr. 2, febr. 1974, p. 188—191.

Structura electronică și reactivitatea arilizocianaților. Izocianații găsesc o largă întrebuințare în sinteze organice și în chimia polimerilor datorită capacității grupării NCO de a adiționa reactanți nucleofili. Particularitățile și legile cinetice a multor reacții de adiție nucleofilă la izocianați sînt binecunoscute. Totuși, datele publicate despre structura electronică a izocianaților sînt sumare, aceasta îngreunînd stabilirea unei legături între reactivitatea și structura acestor compuși, și împiedicînd stabilirea mecanismului de reacție în detaliu.
Se prezintă un calcul chimico-cuantic al structurii electronice a unor arilizocianați în cadrul metodei generalizate a lui Hückel, cu luarea în considerare a electronilor de valență σ și π.
S-au obținut date privind caracterul repartiției densității electronice în reacția acidului izocianic cu apa. Rezultatele calculelor sînt utilizate pentru stabilirea dependenței dintre reactivitatea izocianaților și structura lor și interpretarea unor aspecte ale mecanismului reacției de formare a uretanilor.

Bondarenko, S. P., Tiger, R. P., Borisov, E. V., Bagaturian, A. A. și Entelis, S. S., J. Org. Him. **10**, nr. 2, febr. 1974, p. 271—276.

MEDICAMENTE

Sinteza 9 α-fluor-16 α-metil-17-desoxi-prednisolonei. Cercetarea unor corticoizi antiinflamatori a dus la obținerea unor substanțe care — spre deosebire de analogii lor aplicați în terapie — să nu conțină o grupă hidroxil în poziția 17α. În modul acesta s-a abținut 17-desoximetazona, respectiv 9α-fluor-16α-metil-Δ^1-corticosterona un nou derivat cortizonic cu interesante proprietăți farmacologice și chimice. Se descriu procedeele de preparare a acestei substanțe. Produsul intermediar — substanța cheie, în sinteză — este 3,20-dioxo-21-acetoxi-16α-metil-1,4,9-(11)-pregnatriena.

Joly, R., Warnant, J., Goffinet, B., Jelly, J. și Prost-Maréchal, J. Arzneim.-Forsch (Drug Res.), **24**, nr. 1, ian. 1974, p. 1—3.

Stabilitatea la amfetaminil. Studiul se ocupă cu problema dacă amfetaminilul, sub acțiunea apei, scindează amfetamina și acid cianhidric, problemă mult controversată.
Cercetările efectuate au arătat că amfetaminilul, chiar în cantități mai mari (doze de ordinul medicamentelor) nu este scindat în amfetamină, acid cianhidric și benzaldehidă de către apă și acid clorhidric diluat în decurs de mai multe ore. Pentru dovedirea stabilității produsului, amfetaminilul, tratat cu apă și acid clorhidric diluat, a fost trecut în amide, apoi, prin sulfonare, în amida sulfonată și acidul ei sulfuric.

Klosa, J., Arzneim-Fosch. (Drug. Res.), **34**, nr. 2, feb. 1974, p.134—137.

SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

Noi ierbicide. Se prezintă realizările din ultimii zece ani în domeniul găsirii de noi ierbicide pe bază de: esteri simpli și complecși ai fenolilor; derivați ai acizilor carboxilici; halogenacetanilide; dinitroaniline; acizi sulfamic și tiolcarbaminic; uree. Se descriu, de asemenea, ierbicidele pe bază de: compuși heterocicli cu azot — derivați ai pirolidinei, piridinei, piridazinonei, uracilului, imidazolului, benzimidazolului, chinazolindionei, oxadiazolinei, triazinelor, a compușilor biheterocicli condensați și a derivaților organo-fosforici. Se arată legătura dintre structura chimică și activitatea ierbicidelor și unele date privind procedeele principale de obținere.

Baskakov, I. A., Jur. Vses. Him. Obscestva im D. I. Mendeleeva, **18**, nr. 5, 1973, p. 495—507.

Noi preparate sistemice. Se prezintă o caracterizare biologică și chimică a celor mai uzuale fungicide sistemice (benzimidazoli, anilide, tiofanați, morfoline, pirazol etc.). Se descrie mecanismul de acționare a acestor preparate asupra unor factori patogeni din familia ciupercilor. Se comunică o serie de date experimentale privind toxicitatea față de mamifere a preparatelor sistemice.

Andreeva, E. I. și Karbahidze, D. M., Jur. Vses. Him. Obscestva im D.I. Mendeleeva, **18**, nr. 5, 1973, p. 523—532.

LACURI ȘI VOPSELE

Existența și importanța valorii comportării infinitezimale de duritate. Determinarea modulului de elasticitate a suprafeței unei acoperiri aderente de materiale plastice, prin stabilirea comportării infinitezimale de duritate, prezintă mult interes, dar a cauzat și controverse.
În lucrare se discută formarea și sensul fizic al valorii comportării infinitezimale de întărire și se arată, pe bază de măsurători de epitaxie și de calcule matematice că valoarea este o caracteristică reală a metarialelor și ca atare, poate da indicații orientative asupra comportării acestora.

Oesterle, K, M., Farbe Lack, **80**, nr. 1, ian. 1974, p. 9—16.

Metode noi pentru întărirea lacurilor. Sînt descrise cele mai noi procedee pentru întărirea lacurilor într-un timp cît mai scurt, cum sînt: întărirea prin radiații de electroni și întărirea prin radiații ultraviolete. Sînt indicate principiul procedeelor, avantajele și dezavantajele lor, atît din punct de vedere tehnic, cît și economic. Dintre alte procedee de întărire se menționează formarea de filme de către vaporii unor monomeri reactivi, cum și formarea unor filme subțiri sub influența unui cîmp electric, prin copolimerizare de monomeri.
Lucrarea are 44 de referințe bibliografice.

Brushwell, W., Farbe Lack, **80**, nr. 2, febr. 1974, p. 137—139.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Carbura de calciu, respectiv acetilena și viitorul ei. Se discută situația, respectiv modificarea de structură, observată în industria carbidului, în decursul ultimilor două decenii. Se constată o stagnare a producției de acetilenă pe bază petrochimică în favoarea bazei de etilenă, care — conform prognozelor — va rămîne și în viitor baza principală. Remarcabil este prețul constant al acetilenei din carbid față de prețul acestui produs pe bază petrochimică. Sînt discutate consecințele unei eventuale creșteri de preț a țițeiului, în următorii ani asupra industriei acetilenei. Apoi sînt tratate posibilitățile de dezvoltare a industriei de carbid, ținîndu-se seamă de prelucrarea rațională a materiilor prime, transport, recuperare de energie etc.

Strauss, G., Chem. Ing. Tech., **46**, nr. 4, feb. 1974, p. 132—134.

CHIMIE ANALITICĂ

Unele aspecte ale chimiei analitice în unitățile producătoare. Se prezintă poziția chimiei analitice în procesele de producție și importanța ei pentru desfășurarea corectă a acestora, de la recepția materiilor

prime pînă la livrările de produse finite. Metodele folosite trebuie să se caracterizeze prin sensibilitatea suficientă, selectivitate adecvată şi reliabilitate în domeniul respectiv. Se indică principalele metode analitice folosite mai des (electrochimice, în special amperometria, coulometria, dialectrometria, titrarea în frecvenţă înaltă, conductometria, potenţiometria; cromatografice, în special cromatografia de gaz; optice, în special colorimetria, nefelometria, refractometria; spectriscopice). Se precizează tendinţele şi problemele actuale ale controlului fabricaţiei: reducerea lucrului manual şi automatizarea lucrărilor de laborator de rutină, mărirea vitezei de obţinere a datelor prin automatizarea măsurilor şi computerizare, dezvoltarea de aparate sensibile şi selective, cum ar fi electrozi ionosensibili specifici etc.

Spiegel, K., Chem. Tech. (Berlin), **26**, nr. 2, febr. 1974, p. 102—105.

Determinarea cantităţilor reziduale de clor şi pesticide fosfororganice în produse alimentare, sol şi apă. Se prezintă cele mai recente date privind metodele de determinare a cantităţilor reziduale de clor şi pesticide organo-fosforice în alimente, sol şi apă. Se descriu metodele generale de separare a produselor analizate şi se indică metodele de analiză cele mai eficiente şi mai precise pentru diferite preparate, şi anume: DDT, hexacloran, heptaclor, terpene clorurate, hexaclorbutadienă, metafos (metilparation), metilnitrofos, formation, fozalon, carbofos ş.a.

Novikova, K. F., Jur. Vses. Him. Obşcestva im D. I. Mendeleeva, **18**, nr. 5, 1973, p. 562—570.

Analiza masei de reacţie în procesul de sulfonare a *o*-xilenului. Masa de reacţie, formată în procesul de sulfonare a *o*-xilenului, poate să conţină, în afară de acid sulfuric, următoarele componente: acizi izomeri (3- şi 4-)monosulfonici; acid 4,6-disulfonic; *o*-xilen nereacţionat ; sulfone; răşini. A fost pusă la punct o nouă metodă pentru dozarea conţinutului acizilor monosulfonici izomeri şi a acidului 4,6-disulfonic, bazată pe cromatografie gaz-lichid. Eroarea determinării este mai mică de 1%. Cantitatea totală de acizi sulfonici în amestec cu acidul sulfuric se poate determina cu o precizie de $\pm$ 1%, prin precipitarea H_2SO_4 sub formă de $BaSO_4$, urmată de trecerea sărurilor de bariu formate peste un cationit şi de titrarea acizilor sulfonici puşi în libertate.

Gnedin, B. G., Sprîskov, A. A. şi Ciudinova, G. P., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 11, nov. 1973, p. 1692—1694.

O nouă metodă cantitativă pentru determinarea volumetrică concomitentă a carbonului şi a halogenilor din substanţe organice. A fost pusă la punct o nouă metodă volumetrică pentru determinarea cantitativă, concomitentă, a carbonului şi halogenilor în substanţe organice de compoziţia: C, H, O, halogen. Metoda se bazează pe arderea probei analizate în curent de oxigen, urmată de absorbţia produselor gazoase ale reacţiei. Halogenii se reţin într-un tub cu iodură de potasiu umedă şi se titrează apoi iodometric. Bioxidul de carbon se absoarbe într-o soluţie 0,1 n de $Ba(OH)_2$ şi se dozează acidometric. Durata de efectuare a analizei este de circa 15 min, iar eroarea medie a determinării este $\pm$ (0,2—0,3)%.

Ignatenko, L. S., Maşcenko, V. V. şi Fedoseeva, T. I., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 12, dec. 1973, p. 1850—1852.

Identificarea microcantităţilor de cupru pe baza reacţiei colorimetrice cu unii derivaţi ai 3-fenil-2-tiohidantoinici ai aminoacizilor. A fost pusă la punct o nouă metodă calitativă pentru identificarea microcantităţilor de cupru. Metoda se bazează pe reacţia ionilor de cupru bivalent în soluţie de acid sulfuric sau clorhidric concentrat cu 3-fenil-2-tiohidantoinele leucinei, izoleucinei, valinei, alaninei şi fenilalaninei. Se formează un complex de culoare roşie-închisă, stabil în decurs de o oră, care se extrage cu o soluţie de 1,2-dicloretan sau cloroform. Determinarea nu este deranjată de prezenţa ionilor de fier şi de nichel.

Grüner, K., Chem. Listy, **67**, nr. 11, 1973, p. 1206—1207.

O metodă rapidă pentru determinarea unor substanţe anionactive şi active la spălare în domeniul micro. Esenţial la analitica produselor spumante pentru baie, a shampoonurilor etc. este analiza substanţelor active la spălare. Este descrisă metoda de titrare după Epton, în amestec apă-cloroform, foarte adecuată pentru determinarea grupei caracteristice din molecula substanţelor anionactive. În continuare sînt discutate diferiţi coloranţi bazici care pot fi aplicaţi la determinarea unor cantităţi mici de substanţe active la spălare, cu ajutorul spectrofotometriei. Se dau indicaţii pentru efectuarea determinării, cu menţionarea modificării în cazul tensidelor cationactive.

Marks, A., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **100**, nr. 3, febr. 1974, p. 63—65.

APE REZIDUALE. POLUARE

Controlul poluării într-un mare complex chimic. Sînt prezentate încercările întreprinse într-un mare complex petrochimic din S.U.A. pentru găsirea căilor favorabile în vederea reducerii contaminării apelor de rîu. Sînt descrise sistemele de drenare, tehnicile aplicate pentru control şi analize şi sînt discutate rezultatele realizate în ultimii trei ani.

Cox, A. P., Chem. Engr., nr. 282, febr. 1974, p. 99—101; 107.

Tratarea biologică a efluenţilor. Sînt prezentate, pe scurt, principalele aspecte privind tratarea biologică a apelor municipale şi industriale. Se discută avantajele şi limitările variatelor procese de tratare, aplicate uzual: filtrarea percolantă cu medii convenţionale, filtrarea cu viteză mare cu medii plastice, folosirea unor nămoluri activate, digerarea anaerobă. În final, sînt trecute în revistă o serie de instalaţii industriale pentru tratarea biologică a apelor.

Furness, D. C., Chem., Engr., nr. 282, febr. 1974, p. 102—107.

Purificarea biologică a apelor reziduale într-o întreprindere mare din industria lacurilor şi vopselelor. Sînt descrise rezultatele realizate, după numeroase încercări, pentru purificarea apelor reziduale în una din întreprinderile de lacuri şi vopsele BASF din R. F. Germania. După o durată de construcţie de un an s-a realizat, în 1972, o instalaţie de purificare în o treaptă şi complet biologică, a apelor reziduale, rezultate din producţie, în cantităţi de 2200—2500 m³, cu valori de *p*H de 7,8—13,5. La concentraţii de 400—600 mg oxigen biologic necesar la litru, cantitatea de oxigen biologic necesară zilnic se ridică la 1300 kg.

Instalaţia de purificare — a cărei descriere se dă — conţine ca piesă-cheie un bazin de regenerare cu rotoare mamut, avînd o capacitate de 1300 m³, în care se introduce uree şi fosfat, în cantităţi raportate la substanţa organică uscată şi zi. În urma tratamentului, impurităţile organice sînt reduse la 2% din conţinutul lor iniţial. Bioxidul de carbon rezultat ca produs de reacţie neutralizează, în reacţie internă, leşia din apele reziduale brute. Excesul de nămol din instalaţie este deshidratat în filtre-presă, şi poate fi utilizat, de exemplu, pentru ars.

Knappe, E. Farbe Lack, **80**, nr. 2, febr. 1974, p. 103—109.

REDACTOR ŞEF RUBRICĂ ING. NELIA MIHĂILĂ ✧ REDACTOR PRINCIPAL D. DRODTLOFF

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — Bucureşti din Ministerul Industriei Chimice. Redacţia: Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: cont 640.302—14, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector 7, Bucureşti. Tarif lei 200 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării D.G.P. Tc nr. 137/6784/1974

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică « Arta Grafică ». Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 4 4304

VVB LACKE UND FARBEN— R.D.GERMANĂ

O dată cu creşterea ritmului de dezvoltare în toate domeniile activităţii şi a necesităţii creşterii productivităţii muncii a apărut implicit şi problema creării de noi tehnologii şi de noi produse cu caracteristici perfecţionate. Însuşindu-şi această cerinţă, industria de lacuri şi vopsele a R.D. Germane a iniţiat o acţiune de revizuire radicală a compoziţiei produselor ei în vederea asigurării unei funcţionalităţi şi a unei durabilităţi maxime. Ca urmare, toate uzinele ce aparţin **VVB Lacke und Farben** se află acum în situaţia de a oferi serii de noi produse cu caracteristici superioare, realizate în marea lor majoritate, în colaborare cu beneficiarii acestor produse. — **VEB Farben-und Lackfabrik Leipzig** a dezvoltat pentru industria de construcţii un nou sistem de *lacuri PUR* aplicabile pe substraturi minerale. Seria *PUR* cuprinde următoarele produse:

— grund de îmbibare pentrusuporturi minerale *PUR* 8053;

— vopsea de grund pentru suporturi minerale *PUR* 8004;

— email pentru exterioare, *PUR* 8040 şi 8041.

Este vorba de sisteme bicomponente cu întărire la rece, elaborate în special pentru finisarea faţadelor din beton, dar aplicabile şi în cazul cimentului, asbocimentului sau zidărie din cărămidă, după o pregătire adecvată a suprafeţelor. Componentele se amestecă în proporţia indicată de furnizor şi aplicarea lor se face, după un timp de reacţie de 30 min, cu pensulă, bidinea sau rolă. Se poate aplica şi prin pulverizare, ceea ce presupune existenţa unor instalaţii puternice de exhaustare. Produsele din seria *PUR* permit realizarea unor straturi penetrante, puternic-aderente, cu o putere mare de umplere şi de acoperire, rezistente la acţiunea agenţilor atmosferici şi mecanici. Paleta de lacuri *PUR* include 12 nuanţe, alese la dorinţa specialiştilor din industria de construcţii.

Aceeaşi uzină mai oferă o nouă *Vopsea de grund 612413*, pe bază de răşini epoxidice şi praf de zinc, pentru protecţia la coroziune a fierului şi a oţelului. Spre deosebire de sortimentul cunoscut de grunduri cu zinc, noua vopsea este unicomponentă şi generează straturi de acoperire cu o durabilitate de cîţiva ani asigurînd o rezistenţă mărită la coroziunea sub strat în cazul deteriorărilor mecanice accidentale ale filmului de acoperire.

Industria de lacuri a creat pentru uzul industrial şi casnic sortimentele *AVO* (grunduri de ulei pentru exterioare), *AVA* (grunduri alchidice pentru exterioare) şi *ALA* (emailuri alchidice pentru exterioare). Sortimentul a fost completat acum cu seria *AVAO* — (grunduri de ulei şi răşini alchidice), care reuneşte prelucrabilitatea şi proprietăţile de protecţie la coroziune ale grundurilor de ulei cu uscarea rapidă şi proprietăţile mecanice ale grundurilor alchidice. La seria de nuanţele vii, oferite pînă acum, s-au adăugat acum grundurile albe şi pastel. S-a realizat, de asemenea, o îmbunătăţire a puterii de acoperire, a luciului şi stabilităţii culorii,nd astfel conferi sortimentului *AVAO* o mai mare valoare de întrebuinţare

Lacurile de acoperire alchidice cu uscare rapidă au fost elaborate în special pentru vopsiri în industria de maşini.

În completarea seriei existente au fost elaborate un grund alchidic cenuşiu deschis şi o gamă de lacuri alchidice cu uscare rapidă în 10 nuanţe de culori şi două trepte de reglare a luciului. Grundul alchidic poate fi şlefuit după un timp relativ scurt de la aplicare. Faţă de lacurile nitrocelulozice şi lacurile alchidice cunoscute, noua gamă de produse prezintă o mai bună comportare la pulverizare, o uscare mai rapidă, o putere de umplere şi de acoperire mai mare (deci o economie de material) o stabilitate mai mare a luciului şi nu necesită dispozitive antiexplozive pentru aplicarea lor.

În cadrul acţiunii de satisfacere a cererii de lacuri şi vopsele de calitate superioară pentru uzul populaţiei, **VEB Farben-und Lackfabrik — Leipzig** a dezvoltat o gamă de lacuri poliuretanice pigmentate pentru pardoseli. Este vorba de sisteme bicomponente, formate dintr-o componentă de colorare şi una de întărire, oferite în următoarele nuanţe:

— lac poliuretanic pentru pardoseli 8064/2407 — cenuşiu de beton;

— lac poliuretanic pentru pardoseli 8064/0466 — brun-ocru;

— lac poliuretanic pentru pardoseli 8064/0545 — brun de pardoseală.

Aceste lacuri servesc prin excelenţă la vopsirea şi renovarea pardoselilor din scînduri, dar se pot folosi şi în cazul pardoselilor de beton. Ele se usucă rapid şi dau straturi rezistente la abraziune. Acoperirile sînt lucioase, elastice, aspectoase şi uşor de întreţinut prin spălare cu apă şi lavanţii uzuali.

Pentru lucrările de tencuire a fost elaborat un material de tencuire rezistent la saponificare din *seria ILMANTIN*. Noul material de finisare a tencuielii *ILMANTIN — VR — Plastputz* poate fi aplicat peste tencuieli de mortar din grupa II şi III, după un timp de priză de 3—5 zile. Produsul are o putere mare de acoperire şi o capacitate excelentă de redare a culorii. Straturile realizate sînt aderente şi rezistente, pe lîngă faptul că au o permeabilitate foarte bună la vaporii de apă. În schimb ele nu sînt permeabile la apă şi nu sînt sensibile la variaţii frecvente de îngheţ-dezgheţ, ceea ce face ca durabilitatea lor să poată fi apreciată la cel puţin 10 ani.

Un capitol important al producţiei **VVB Lacke und Farben** îl formează cernelurile de tipografie.

În ultimii ani s-a constatat o creştere sensibilă a ponderii flexografiei în industria de ambalaje, în special a ambalajelor din folii de material plastic. Cererea s-a manifestat în special în domeniul cernelurilor de culori vii, cu brilanţă

mare. **VEB Druck- und Lederwarenfabrik Halle** pusese la punct de mai multă vreme gamele de cerneluri „*uniflex*", conform DLH 1041, şi *FPAZ*, conform TGL 13366. Dar, numai cu dezvoltarea cernelurilor universale „*uniflex*" pentru flexografie, s-a reuşit să se îmbine proprietăţile celor două sortimente amintite, îmbunătăţind în acelaşi timp intensitatea de culoare, rezistenţă la abraziune şi rezistenţă la lipire pînă la 140°C. Noul sortiment cuprinde numeroase cerneluri rezistente la parafină. Alegerea nuanţelor s-a făcut din punctul de vedere al miscibilităţii optime. Solvenţii au fost aleşi astfel încît straturile de culoare să aibe un miros rezidual minim. În completarea sortimentului „*uniflex*" universal uzina a mai pus la punct diluanţii, acceleratorii şi retardanţii necesari pentru a permite adaptarea la condiţiile de lucru din fiecare imprimerie.

Seria de cerneluri pentru tablă pentru imprimarea „umed pe umed" — *(seria BLA)*, care a primit medalia de aur la Tîrgul de toamnă Leipzig 1972, a fost completată cu o nouă cerneală albă. Aceasta prezintă o stabilitate termică de 190°C (durata de uscare 15 min) şi o mare putere de contrast faţă de celelalte nuanţe cuprinse în seria *BLA*.

Triadele Europa pentru sistemele cvadricromatice pentru tiparul „uniset — a şi c" şi tiparul „rotaset Mu H" reprezintă produse noi, elaborate ca urmare a standardizării proprietăţilor optice a cernelurilor pentru tiparul înalt (TGL 25 210) şi tiparul ofset (TGL 28009). Prin aceste sortimente s-a urmărit să se asigure, pe baze cromatometrice, o uscare a cernelurilor conform standardurilor în vigoare. Toate produsele din această serie se caracterizează printr-o prelucrabilitate foarte bună. Ele reprezintă produse de vîrf, care împlinesc toate cerinţele beneficiarului, fiind elaborate în strînsă colaborare cu marile tipografii din R.D. Germană.

Noua cerneală *„uniset" — schwarz A 95* este o cerneală de înaltă calitate pentru tiparul ofset din coală. Ea se caracterizează printr-o excelentă intensitate de culoare şi o tentă pronunţată spre albastru. Ea permite imprimare cu contururi nete şi este destinată în special tipăririi hîrtiei liniate.

În cadrul acţiunii de raţionalizare a fabricaţiei mobilei se folosesc astăzi în măsură din ce în ce mai mare laminatele decorative.

Prelucrarea laminatelor decorative în liniile automate şi semiautomate impune condiţii severe filmelor imprimate, sub aspectul solicitării mecanice şi al stabilităţii termice. Cernelurile de tipar adînc pentru laminatele decorative, elaborate de **VEB Druck- und Lederwarenfabrik Halle,** se deosebesc printr-o prelucrabilitate şi uscare uşoară, prin rezistenţă la lumină, la lacuri şi reactivi şi printr-o fidelă redare a desenului urmărit (lemn de tec, cireş etc.).

Pentru industria pielăriei, aceeaşi uzină a dezvoltat o nouă serie de produse — *lacurile dispersie Avanta* (lacuri de nitroceluloză dispersate în faza apoasă). Acestea dau pelicule netede omogene, lucioase cu o aderenţă bună pe pieile pretratate cu binder sau nitroceluloză. Faţă de lacurile produse pînă acum noua serie prezintă caracteristici mai bune de întindere, rezistenţă la frecare şi la oboseală prin încovoiere. Este excelentă şi prelucrabilitatea pe banda de pulverizare (inclusiv prin procedeul „Airless"); în afară de aceasta este posibilă uscarea rapidă, călcatul şi stivuirea pieilor proaspete. Pieile capătă un luciu viu şi sînt rezistente la solvenţi.

În cadrul acţiunii de îmbunătăţire a valorii de utilizare a *coloranţilor de piele „Aquanol"* şi a *auxiliarilor Aquanol*, colectivul aceleiaşi uzine a reuşit să îmbunătăţească puterea de acoperire, rezistenţa la lumină, stabilitatea culorii şi a filmelor ca şi prelucrabilitatea acestor produse.

VEB Lackfabrik Zeitz oferă un nou produs mat incolor *„Loponeste" — NC — Mattine 1202*. Matina *„Loponesta" — NC 1202* este formată din nitroceluloză, răşini sintetice, plastifianţi şi un amestec de solvenţi şi un adaos de agenţi de matisare, care permit realizarea unui grad de matisare reproductibil. Matina *„Loponesta" NC 1202* poate fi aplicată prin turnare, pulverizare sau laminare, pe lemn sau folii decorative. Compoziţia produsului a fost astfel aleasă încît să permită şlefuirea şi stivuirea plăcilor scurt timp după aplicarea matinei. De exemplu, în cazul unei temperaturi de > 20°C şi a unui strat aplicat pe cale umedă de 80—120 g/m², stratul poate fi polisat după o oră de la aplicare, iar plăcile pot fi stivuite după circa 2 ore. Elementele de mobilă acoperite cu„ *Loponeste" NC — 1202* se încadrează în specificaţia normelor TGL 6074 fila 1.

VEB Lackfabrik Oberlichtenau a realizat o *matină cu întărire în acizi SH 20·10* (5% adaosuri de întărire), destinat acoperirii furnirului, lemnului şi a suprafeţelor acoperite cu folii laminate. Noul material are o rezistenţă îmbunătăţită la apă, alcool şi chimicalele de uz casnic şi corespunde sub acest aspect specificaţiei TGL 6074/4. *Matina* SH—*20·10* poate fi aplicată prin pulverizare, turnare sau laminare.

Aceeaşi întreprindere mai oferă un nou sistem format dintr-un *lac de grund alb 30·32* şi un *lac de acoperire mat mătăsos 30·33*. Acest nou sistem se caracterizează printr-o uscare rapidă şi este destinat aplicării liniilor automate de lăcuire şi uscare. În amestec cu 5% agent de întărire noul sistem poate fi aplicat prin pulverizare, turnare sau laminare. Datorită temperaturii de uscare de maximum 70°C şi a duratei de uscare de circa 30 min, precum şi a posibilităţii de stivuire rapidă a suprafeţelor lăcuite, se poate realiza o însemnată creştere a productivităţii în industria mobilei. Noul sistem poate fi folosit şi pentru lăcuirea plăcilor aglomerate ce conţin parafină.

Asla vital

Produs original

Prof. dr. A. Aslan

Aslavital

Aslavital®

fiole și drajeuri

Agent terapeutic indicat în profilaxia și tratamentul cazurilor de îmbătrînire cu predominență cerebrală și cardio-vasculară.

cuaric

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE
CENTRALA DE UTILAJE, AUTOMATIZARE ȘI REPARAȚII ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ
BUCUREȘTI Șos. Vitan Nr. 112

Centrala de Utilaje, Automatizare și Reparații pentru Industria Chimică produce prin Întreprinderea de Protecție Anticorosivă și Utilaje Speciale — București, o gamă complexă de chituri, mortare, mase de șpaclu rezistente la diverse medii corosive, utilizate pentru protecția rezervoarelor din beton, rezervoarelor metalice, cuve, canivouri etc. și pentru executarea pardoselilor antiacide continue.

A. CHITURI ANORGANICE rezistente la temperaturi ridicate și medii acide concentrate oxidante și neoxidante.		ARNOLEX TK 101 ARNOLEX TK 102 ARNOLEX TK 103 ARNOLEX TN 301 ARNOLEX TN 302 ARNOLEX TN 303
B. CHITURI ORGANICE rezistente la medii acide, alcaline, neutre, neoxidante și la produse petroliere.	1. Chituri cu rășini fenolice	CARBADEZ A0 CARBADEZ A1 CARBADEZ A3 SILADEZ
	2. Chituri cu rășini epoxidice	EPODUR C EPODUR C—T EPODUR AL EPODUR VM-S EPODUR VM-C EPODUR VM-A EPODUR A-Tj EPODUR A-Tj-S EPODUR VMV EPODUR FAF DUROCHIT C DUROCHIT F DUROCHIT A REBONIT
	3. Chituri cu rășini epoxidice modificate	REXIDUR R REXIDUR R-T REXIDUR R-Tj REXIDUR P
	4. Chituri cu furfurilidenacetonă	ORAMIN N ORAMIN R
C. AMORSE — materiale peliculogene folosite ca strat de amorsă pentru realizarea diferitelor structuri de protecție anticorosivă	5. Chituri cu rășini poliesterice nesaturate	SILUREX AM SILUREX NM
		EPODUR SA1 EPODUR SA2 EPODUR VP — 100 EPODUR VSA REXIDUR SA_1 REXIDUR SA_2 SILUREX SA

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COLORANŢI, COSMETICE ŞI LACURI

BUCUREŞTI—ROMÂNIA
Bd. Ion Şulea nr. 246 — Sectorul 4 — Telefon: 43.35.80 — Telex: 011.448

realizează prin întreprinderile specializate

ÎNTREPRINDEREA DE MEDICAMENTE — Bucureşti ✦ FABRICA DE ANTIBIOTICE — Iaşi ✦ TERAPIA — Cluj ✦ BIOFARM — Bucureşti
SINTOFARM — Bucureşti ✦ SINTEZA — Oradea

SUBSTANŢE FARMACEUTICE

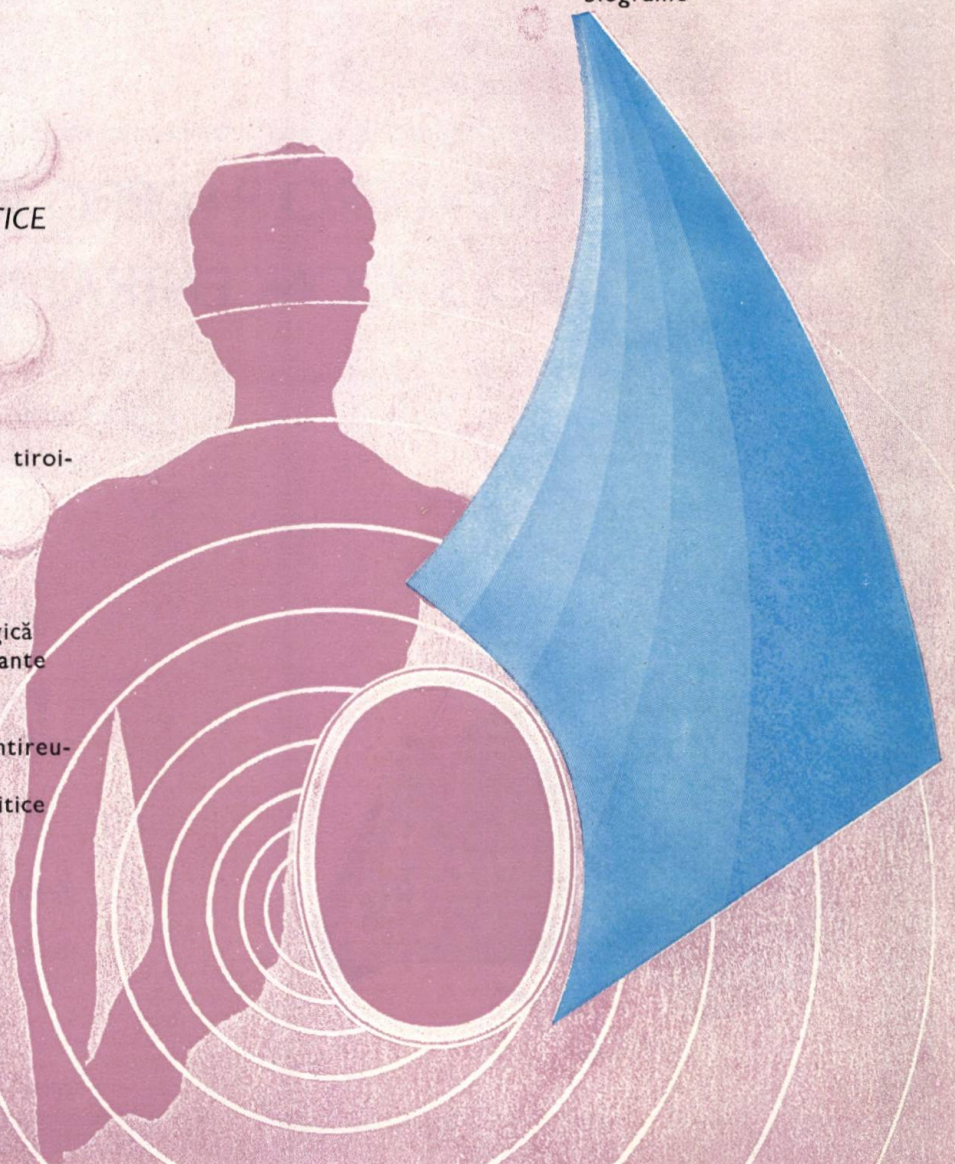
- Alcaloizi din beladonă
- Analgezice, antipiretice, antireumatice
- Anestezice
- Antiaterosclerotice
- Antibiotice de fermentaţie
- Antibiotice de semisinteză
- Antidiabetice
- Glicoside digitalice
- Sulfamide bacteriostatice
- Sulfamide diuretice
- Tranchilizante
- Tuberculostatice
- Vitamine

SPECIALITĂŢI FARMACEUTICE

- Antibiotice
- Sulfamide
- Tuberculostatice
- Fungicide
- Antitricomonazice
- Antidiabetice
- Hormoni antehipofizari şi tiroidieni
- Enzime
- Vitamine
- Hipocolesterolemiante
- Anorexice
- Terapie calcică şi antialergică
- Tonice, trofice, reconstituante
- Antiparkinsoniene
- Tranchilizante
- Analgezice, antipiretice, antireumatice
- Parasimpaticolitice-spasmolitice
- Anestezice locale
- Antitusive
- Cardiotonice
- Antianemice
- Anticoagulante
- Diuretice
- Fermenţi digestivi
- Antiseptice intestinale
- Coleretice

MEDICAMENTE ORIGINALE ROMÂNEŞTI:

- Gerovital H_3 ®
- Aslavital ®
- E T O ®
- Folcisteină U®
- Gastrofibran ®
- Pelox
- Microcomprimate pentru antibiograme



Nu vă faceți probleme pentru spălări—degresări!...

DERO

E la dispoziția dumneavoastră!...

GAMA DE PRODUSE **DERO** S-A ÎMBOGĂȚIT CU:

- Degresanți industriali pentru utilaje, piese feroase și neferoase.
- **DERO LB** produs specific pentru spălat ambalaje din sticlă (ind. de bere, ape minerale etc.).
- Noi produse lichide și neferoase de spălare:

LUXIL pentru veselă, faianță etc. . . .

S A L pentru spălarea autovehiculelor.

- Noi auxiliari pentru industria constructoare de mașini.

SEDERO 100 * DERO R * DERO RA * DERO T

DERO S * CONCENTRAT N. D. 5

- Sicativi metalici și acizi naftenici distilați

REȚINEȚI:

DERO

PLOIEȘTI

B-dul Republicii nr. 291

telefon 971—32838
971—31528
971—21864

telex — 019—239

PRIN SPECIALIȘTII SĂI DĂ ASISTENȚĂ TEHNICĂ ÎN PROBLEME DE SPĂLARE ȘI DEGRESARE

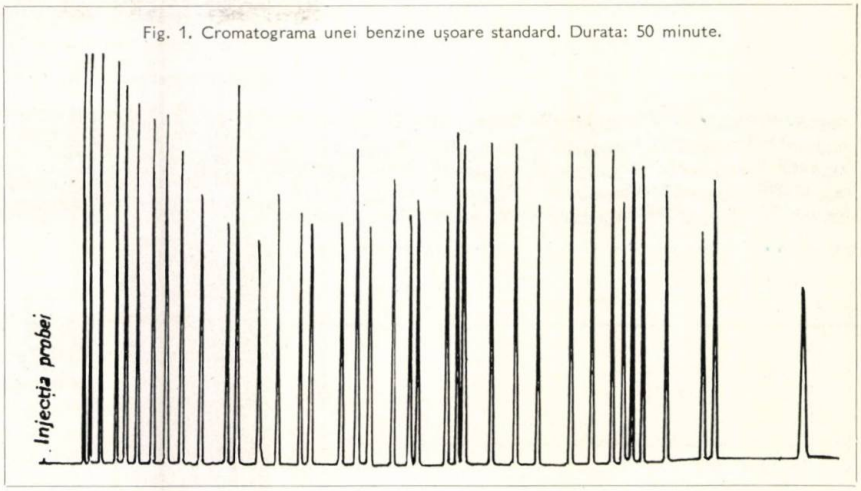
Sistem de prelucrare a datelor Perkin-Elmer pentru cromatografie în fază gazoasă

Sistemul de prelucrare a datelor Perkin—Elmer pentru cromatografie în fază gazoasă transformă semnalul de ieșire de la un cromatograf într-un raport finit, analitic-semnificativ și imprimat. De la injecția probei și pînă la redactarea finală, sistemul funcționează automat. Un singur sistem poate prelucra simultan datele de la unul pînă la opt cromatografe. El este adaptat specific necesităților lucrărilor de cromatografie și execută toate operațiile reclamate de obținerea unei interpretări cantitative complete a cromatogramei. El furnizează rezultate calculate la o fracție din costul calculatorului, iar folosirea lui nu implică cunoștințe în domeniul programării sau a întreținerii calculatoarelor.

Sistemul de prelucrare a datelor de cromatografie în fază gazoasă (GCDS) furnizează un raport finit, imprimat, ca cel arătat mai jos (fig. 2). Este o interpretare analitic-semnificativă a unei cromatograme (fig. 1).

Analizele se execută în modul și prin tehnicile uzuale în laboratoarele de cromatografie. Diferența rezidă în faptul că sistemul calibrează, reduce și interpretează datele în mod automat. Prin aceasta el diferă radical de sistemele care presupun o simplă adaptare a calculatoarelor obișnuite și a echipamentului auxiliar al acestora la sarcina de reducere a datelor de cromatografie în fază gazoasă.

Fig. 1. Cromatograma unei benzine ușoare standard. Durata: 50 minute.



Sistemul cuprinde trei elemente: blocul interfacial — care poate fi montat cu ușurință la orice tip de cromatograf; blocul de prelucrare — care primește și interpretează numeric informațiile de la un număr de pînă la opt cromatografe, aplică cea mai potrivită metodă analitică și execută calculele necesare, indicînd prin semnale luminoase stadiul analizei, pe fiecare din blocurile interfaciale și, în sfîrșit, blocul terminal — care poate face parte din blocul de prelucrare sau să-i fie exterior. Acest bloc terminal editează raportul analitic al analizei; prin intermediul acestui bloc analistul poate comunica cu blocul de prelucrare manual sau prin benzi de programare.

Blocul interfacial poate fi folosit în ansamblu cu detectoare cu ionizare în flacără, fir incandescent sau cu captare de electroni și echipamentul electronic auxiliar al acestora. El codifică semnalul primit și îl transmite blocului de prelucrare, sub forma unui șir continuu de impulsuri codificate. Blocul interfacial nu are integrator încorporat. Aceasta înseamnă că liniile de bază pot fi decise în blocul de prelucrare după trecerea vîrfului.

Blocul de prelucrare poate încorpora cinci panouri intrare/ieșire (I/O) și trei unități de memorie. Fiecare unitate de memorie cuprinde 4 096 cuvinte (4 K); blocul de prelucrare propriu-zis are o capacitate de 4K. Panourile I/O se conectează la cromatograf și la blocul terminal. Un singur panou poate manevra intrările de la unul sau două cromatografe, iar un panou de tele-imprimare, ieșirile la blocul terminal. Oricînd pot fi montate mai multe panouri. Memoria blocului de prelucrare este exclusiv cu miez magnetic; nu se face uz de echipament de înmagazinare multiplă, cum sînt pachetele de discuri.

Fig. 2 NIVELUL PRAGURILOR 300 32

INSTALAȚIA 1 METODA 1 FILA 7 3:

TIMPUL	ARIA	RRT	RF	C	DENUMIREA
2.70	67.3433	.141,	1.0000,	1.7812,	IZOPENTAN
3.06	73.7587	.160,	1.0000,	1.9509,	N-PENTAN
3.66	82.6828	.192,	1.0000,	2.1870,	2,2-DIMETIL-BUTAN
4.49	81.4131	.236,	1.0000,	2.1534,	2-METIL-PENTAN
4.95	83.4841	.260,	1.0000,	2.2082,	3-METIL-PENTAN
5.50	83.1923	.289,	1.0000,	2.2005,	N-HEXAN
6.34	89.8611	.333,	1.0000,	2.3768,	2,2-DIMETIL-PENTAN
7.12	93.7830	.374,	1.0000,	2.4806,	METIL-CICLOPENTAN
7.97	92.7129	.418,	1.0000,	2.4523,	3,3-DIMETIL-PENTAN
9.10	87.4035	.478,	1.0000,	2.3118,	3-METIL-HEXAN
9.74	.8976	.511,	1.0000,	.0237,	1
10.58	82.7648	.556,	1.0000,	2.1891,	N-HEPTAN
11.12	128.7884	.584,	1.0000,	3.4065,	BENZEN
12.33	75.6044	.648,	1.0000,	1.9997,	2,5-DIMETIL-HEXAN
12.46	1.9466	.654,	1.0000,	.0514,	1
13.39	97.9660	.703,	1.0000,	2.5912,	ETIL-CICLOPENTAN
14.58	93.4809	.766,	1.0000,	2.4726,	2-METIL-HEPTAN
15.12	87.9257	.794,	1.0000,	2.3257,	3-METIL-HEPTAN
16.78	90.0556	.881,	1.0000,	2.3820,	N-OCTAN
17.65	113.9507	.927,	1.0000,	3.0140,	TOLUEN
18.30	89.1033	.961,	1.0000,	2.3568,	2,6-DIMETIL-HEPTAN
19.65	104.3968	1.032,	1.0000,	2.7613,	ETIL-CICLOHEXAN
20.51	91.1923	1,078,	1.0000,	2.4121,	2-METIL-OCTAN
20.96	93.7728	1.101,	1.0000,	2.4803,	3-METIL-OCTAN
22.59	94.2182	1,187,	1.0000,	2.4921,	N-NONAN
23.25	118.7532	1.222,	1.0000,	3.1411,	ETIL-BENZEN
23.60	111.0374	1.240,	1.0000,	2.9370,	P-XILEN
25.20	116.4953	1.324.	1.0000,	3.0813,	O-XILEN
26.57	117.9648	1.396,	1.0000,	3.1202,	IZOPROPILBENZEN
27.83	97.5308	1.462,	1.0000,	2.5797,	N-DECAN
29.73	116.6080	1.562,	1.0000,	3.0843,	1-MET, 2-ET-BENZEN
30.93	118.5177	1.625,	1.0000,	3.1348,	SEC. BUTIL-BENZEN
32.13	118.1286	1.688,	1.0000,	3.1245,	TRIMETIL-BENZEN
32.71	94.7814	1.719,	1.0000,	2.5070,	N-UNDECAN
33.25	116.9049	1.747,	1.0000,	3.0922,	1,4-DIETIL-BENZEN
33.86	114.6675	1.779,	1.0000,	3.0330,	MET-PROPIL-BENZEN
35.21	107.6531	1.850,	1.0000,	2.8475,	PENTIL-CICLOHEXAN
37.32	101.7856	1.961,	1.0000,	2.6923,	N-DODECAN
38.05	133.2428	2.000,	1,0000.	3.5243,	N-PENTIL-BENZEN
43.42	108.6310	2.282,	1.0000,	2.8733,	N-TRIDECAN

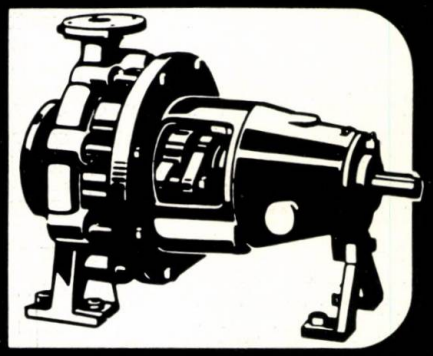
PERKIN-ELMER Ges.m.b.H.,
ROTENHOFGASSE 17, A.1100 WIEN.

TELEPHONE: (0222) 64 36 45,
TELEX: 1-2078

PERKIN-ELMER

POMPE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ DIN R.D. GERMANĂ

Pompe din rășini epoxidice cu rezistență mare față de o serie întreagă de medii agresive. Tipuri variate de rășini, cu aplicabilitate largă în tehnologia de fabricație. Regimul de lucru foarte diferit în raport cu aplicarea practică. Experimentate și folosite cu succes în toate ramurile industriei chimice, avantajoase și economice în exploatare.



CUPON

VEB Kombinat Pumpen une Verdichter
Hale/Saale IV Turmstrasse 94—96
R.D. Germană

Bitte senden Sie kostenlos und unverbindlich weitere Informationen über Chemiepumpen.
Firma .....

Adresa .....

z. Hdn. .....

VEB Kombinat Pumpen und Verdichter
DDR—402 Halle/Saale IV — Turmstrasse 94—96

Exportator: Technocommerz GmbH
108 Berlin — Johannes — Dieckmann —
Strasse 11—13
Republica Democrată Germană

Secția de politică a comerțului Ambasada RDG din România.
TKB Technocommerz GmbH, București, Calea Dorobanților, nr. 14

ABONAȚI-VĂ

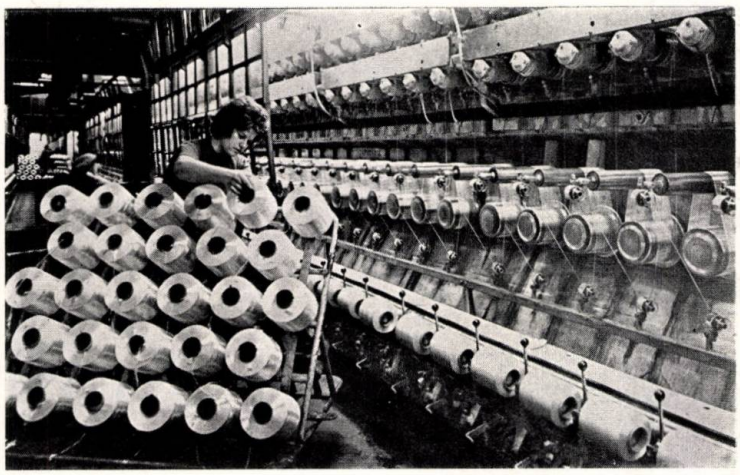
LA

REVISTA DE CHIMIE

LEI 200 (apariție lunară)

Abonamentele se primesc pe adresa: REVISTA DE CHIMIE, București, Calea Plevnei nr. 139, Sectorul VII, telefon 49.22.60 în contul de virament nr. 640.302.14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala sectorului VII.

AL 5-LEA TÎRG INTERNAȚIONAL DE BUNURI DE CONSUM DE LA BRNO



La uzina din Lovosice (Cehia de nord) s-a mărit producția de fibre pentru cauciucuri. La mașinile de tors s-a obținut o viteză de 60 m/min. Pînă acum în lume s-a considerat drept maximum viteza de 42,5 m.

Între 20 și 28 aprilie 1974 a avut loc, în Parcul expoziției din Brno, cel de-al V-lea Tîrg internațional al bunurilor de consum.

În cursul existenței sale, această manifestare, relativ tînără, a ocupat locul de onoare, alături de Expoziția internațională a construcțiilor de mașini și ea și-a format un bun renume nu numai în lumea profesională și comercială, dar și în rîndul marelui public. Anul trecut, Tîrgul bunurilor de consum a reunit 38 de țări, expozanții străini ocupînd mai mult de o treime din suprafața totală. Nivelul expoziției a crescut atît în ceea ce privește calitatea produselor expuse, cît și în ceea ce privește concepția estetică a standurilor.

Anul acesta suprafața expoziției a fost lărgită. În principal, expoziția a dispus, pentru prima dată, de un pavilion „D" și apoi, desprinderea sectorului alimentar de nomenclatura sa a permis rezervarea unui alt pavilion cu alte grupe de produse.

Expozanții au reprezentat 29 de țări: Argentina, Austria, Brazilia, R.P. Bulgară, Berlinul de Vest, R. P. Chineză, Cipru, R. S. Cehoslovacă, Danemarca, Elveția, Finlanda, Franța, R. D. Germană, R.F. Germania, R. S. F. Iugoslavă, Hong-Kong, India, Irak, Iran, Irlanda, Italia, Marea Britanie, Norvegia, R.P. Polonă, R.S. România, Spania, Țările de Jos, R. P. Ungară, U.R.S.S.

Tîrgul internațional al bunurilor de consum a fost însoțit de un program științific și tehnic, care a cuprins zilele profesiunilor, o reuniune a redactorilor revistelor de specialitate, colocvii și zilele expozanților.

Celor mai bune produse le-a fost conferită Medalia de Aur a Tîrgului internațional al bunurilor de consum de la Brno.

Printre celelalte întreprinderi de comerț exterior, la Tîrgul de primăvară de la Brno a fost prezent și Chemapol, unul dintre participanții tradiționali la acest tîrg.

Chemapol — Praga este una din marile întreprinderi cehoslovace de comerț exterior și, împreună cu Chemapol — Bratislava posedă privilegiul comerțului exterior la majoritatea produselor chimice.

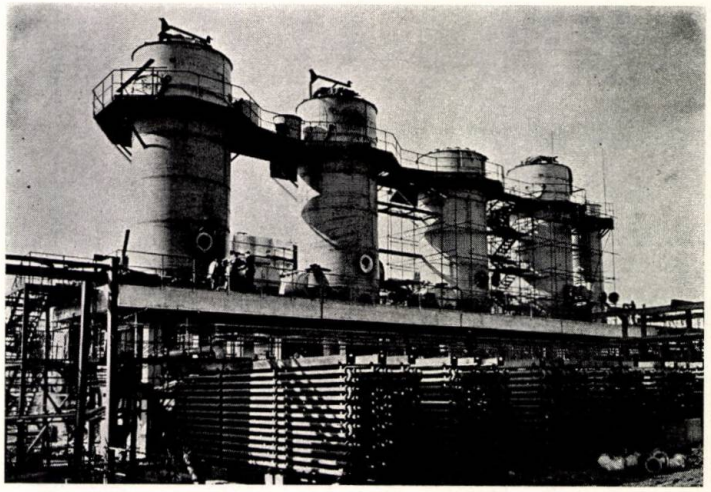
Chemapol exportă o vastă gamă de produse, plecînd de la produse chimice de bază, pînă la medicamente.

Aceste articole de consum, în special produsele cosmetice și produsele chimice casnice, au fost expuse la Tîrgul de primăvară de la Brno.

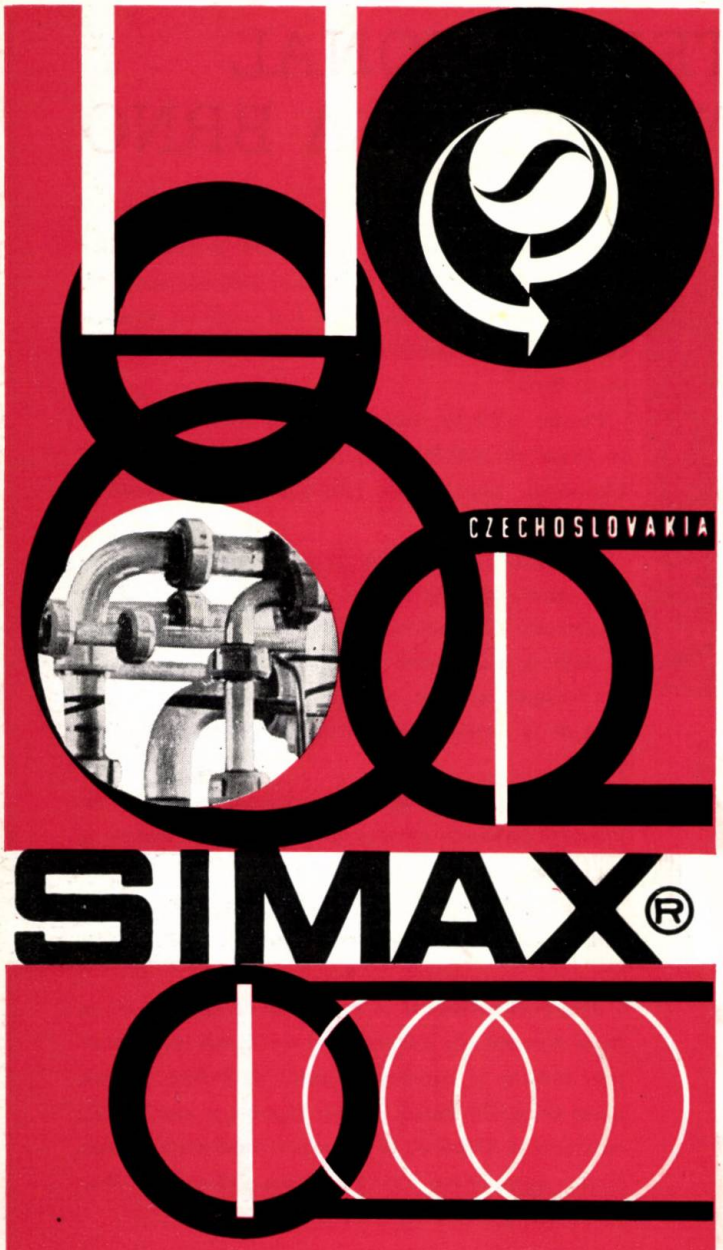
Chemapol ține să-și lărgească schimburile, în special cu omologii săi din țările membre CAER.

★

Tîrgul internațional al bunurilor de consum de la Brno a reunit, de asemenea, și un număr de organizații afiliate la Asociația Agenților Străine. Numeroase firme din India, Franța, Japonia și alte țări au participat la Tîrgul de la Brno prin intermediul societăților cehoslovace Interal, Media, Mercanta, Pragent, Tradex, Unifrux și Zenit.



În Ostrava se termină construirea unei uzine de acid sulfuric utilată cu instalații tehnologice poloneze. Va prelucra sulf lichid ce se va importa din Polonia. Chiar în a doua jumătate a anului producția zilnică va ajunge la 300 t acid sulfuric.



CONDUCTE DE STICLĂ SIMAX®

Se produc în Cehoslovacia prin trefilare mecanică pe verticală, din masa de sticlă specială, borosilicat SIMAX®. Această sticlă prezintă o rezistență chimică și mecanică mare și corespunde tuturor condițiilor termice uzuale. Parametrii tehnici și posibilitățile de folosire, și anume: presiunea de lucru pînă la 6 atm la capetele conice și 4 atm la șlefuiri sferice, temperatura maximă de lucru 130°C, șoc termic 90°C, la creșterea temperaturii și 60°C, la scăderea temperaturii, fac posibilă utilizarea lor într-o serie de uzine din diferite ramuri industriale, unde se transportă fluide.

Importator: TEHNOIMPORT C.P. 110—BUCUREȘTI
ROMCHIM, Bd. Dacia 13, BUCUREȘTI

Exportator: GLASSEXPORT A.G., Liberec, Cehoslovacia

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE
ROUMAINE
DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco, Bucarest—Roumanie
Téléphone : 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr. : PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

✧ *Moderne*

✧ *Frappante*

✧ *Efficiente*

adresée au marché roumain en pleine évolution

CHIMIMPORTEXPORT

CHIMIMPORTEXPORT

BUCAREST - ROUMANIE

ENTREPRISE D'ÉTAT POUR LE COMMERCE EXTÉRIEUR EXPORT ET IMPORT DE PRODUITS CHIMIQUES

SUBSTANCES INORGANIQUES

SOUDE CAUSTIQUE (HYDROXIDE DE SODIUM)
SOUDE CALCINÉE (CARBONATE DE SOUDE) LÉGÈRE ET DENSE
BICARBONATE DE SODIUM (PHARMACEUTIQUE ET ALIMENTAIRE)
SILICATE DE SODIUM
SULFATE D'ALUMINIUM
CARBURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CHAUX
CHLORE LIQUIDE
ACIDE CHLORHYDRIQUE
CHLORURE D'ALUMINIUM (ANHYDRE)
CARBONATE DE MAGNÉSIUM (LÉGER)

INTERMEDIAIRES ET SOLVANTS ORGANIQUES

ACÉTONE
ACRYLONITRILE
PHÉNOL
ACÉTONITRILE
TRICHLOROÉTHYLÈNE
PERCHLORÉTHYLÈNE (TETRACHLORO-ÉTHYLÈNE)
TÉTRACHLORURE DE CARBONE
ISOBUTANOL (ALCOOL ISOBUTYLIQUE)
OCTANOL (2-ÉTHYL-HEXANOL)
ALCOOLS GRAS SYNTHÉTIQUES, FRACTIONS: C_7-C_9, $C_{12}-C_{14}$ ET $C_{15}-C_{18}$
ANHYDRIDE MALÉIQUE

ALCOYLEAMINES

MONOMÉTHYLAMINE
DIMÉTHYLAMINE
TRIMÉTHYLAMINE
MONOÉTHYLAMINE
DIÉTHYLAMINE
MONOISOPROPYLAMINE

ACIDES ORGANIQUES

ACIDE FORMIQUE

MATIÉRES PLASTIQUES ET RÉSINES SYNTHÉTIQUES

Chlorure de polyvinyle poudre (types de suspension et d'emulsion)
Polyéthylène — types de haute et de basse pression
Copolymères ethylène-acétate de vinile
Polystyrène standard et antichoc

CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE, TYPE BUTADIÈNE STYRENIQUE

CAROM® 1500 (SBR 1500) CAROM® 1502 (SBR 1502) CAROM® 1712 (SBR 1712)

NOIR DE CARBONE

CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300® (SRF 1)
REBONEX® H (HAF)
REBONEX® HS (HAF HS)
REBONEX® I (ISAF)
REBONEX® IH (ISAF HS)

PRODUITS ANTIPARASITAIRES

Dichlorodiphényltrichloroéthane technique (pour formuler des insecticides)
Hexachlorocyclohexane technique (pour formuler des insecticides)
Fongicide à base de chlorure d'éthylmercure (pour le traitement des semences)
Herbicide à base de dichloro-2,4-phenoxyacétate de sodium

ADDITIFS BIOSTIMULATEUR POUR LA NOURRITURE DES ANIMAUX

Chlorure de choline — 70% solution aqueuse

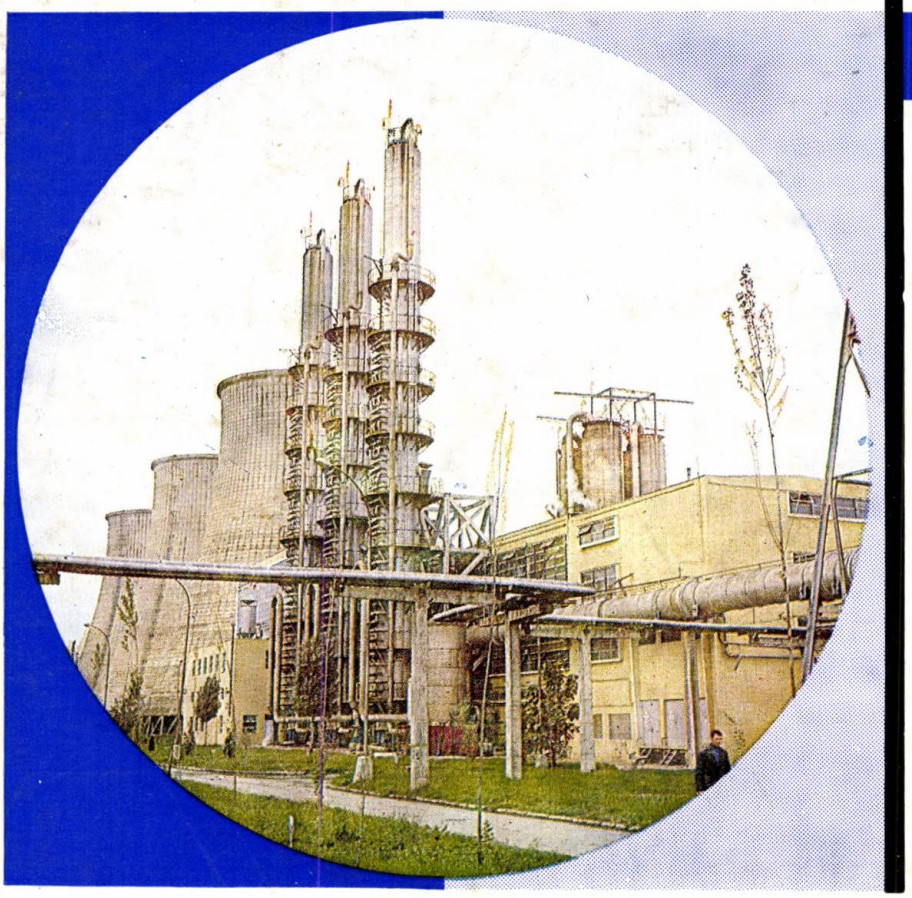
CHIMIMPORTEXPORT
BUCAREST—ROUMANIE
10, Bd. Republicii, boîte postale 525
Téléphone 16 06 36
Télex 011184 et 011185
Telegrames
CHIMIMPORTEXPORT

Combinatul de îngrășăminte chimice Tg. Mureș

produce
și
livrează

- **Oxigen tehnic** **99,8 %**
- **Argon pur** **99,99 %**
- **Amoniac anhidru** **99,8 %**
- **Azotat de amoniu — îngrășământ granulat neaglomerabil 33,5 % N**
- **Hîrtie fotografică — diverse sortimente**

B974 40624



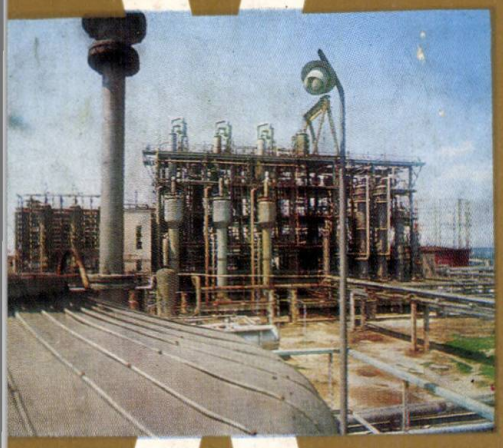
COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE TG. MUREȘ

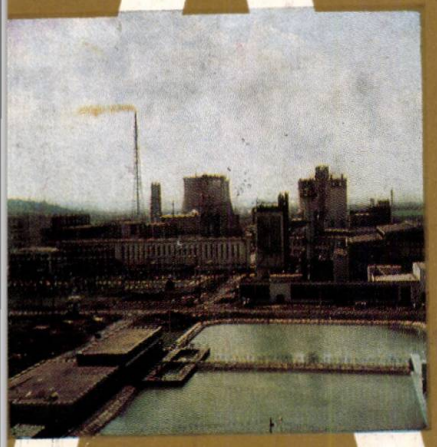
Str. Gh. Doja, nr. 300
Telefon: 14614 – 14620
Telex: 035246

AZOMUREȘ

1446

REVISTA DE CHIMIE

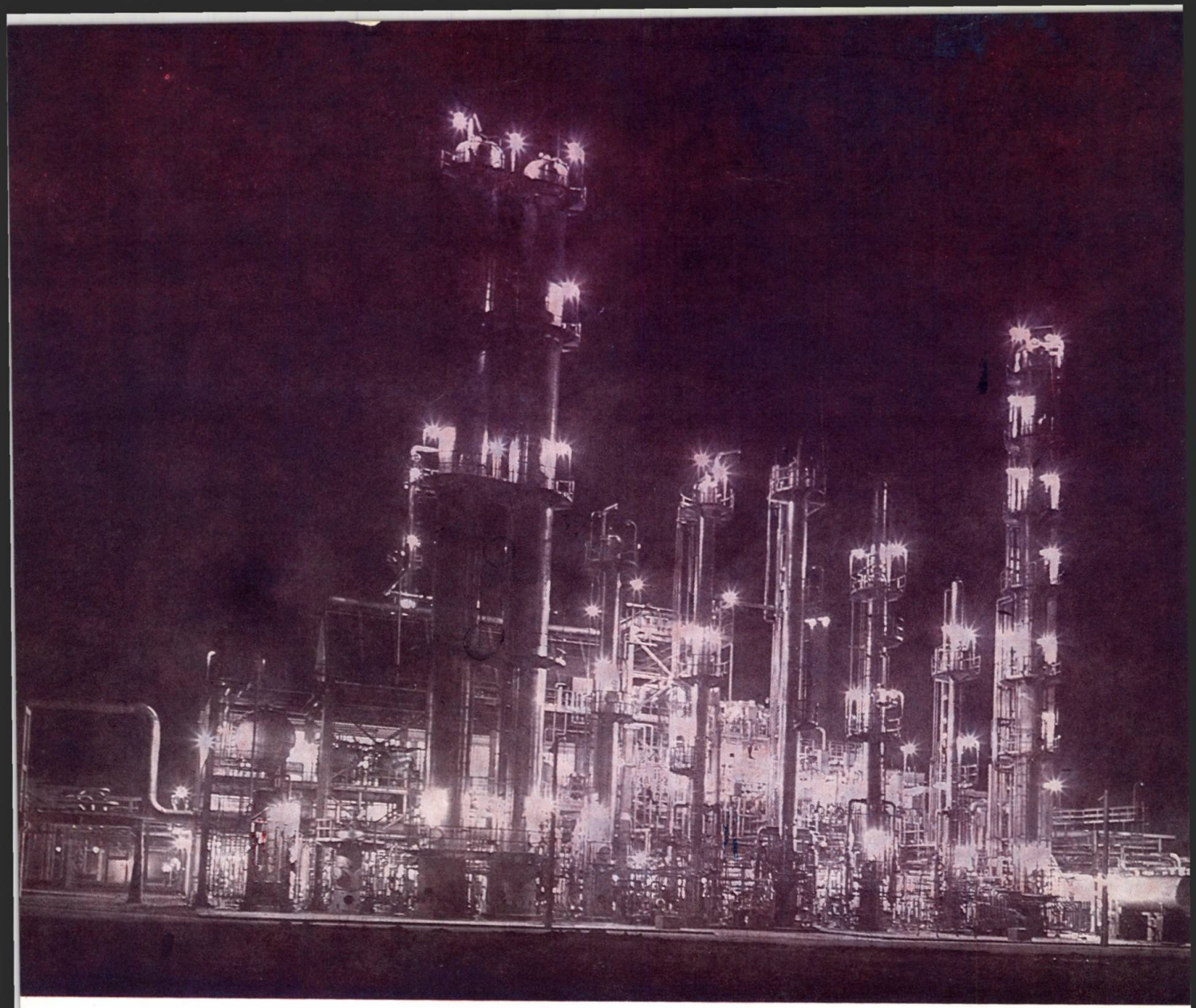




EDITATĂ DE
INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
ȘI MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

AUGUST 1974
Vol 25 p. 605—692
BUCUREȘTI — ROMÂNIA

8



CENTRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII ȘI PETROCHIMIE — PLOIEȘTI

prin unitățile sale: Combinatul petrochimic — Borzești, Combinatul petrochimic — Brazi, Combinatul petrochimic — Teleajen și rafinăriile: Ploiești, Cîmpina, Brașov, Dărmănești, Crișana

PRODUCE:

— Propilenă pentru:
  — polimerizare;
  — sinteze organice.
— Butadienă
— Etileni glicoli
— Anhidridă ftalică și maleică.
— Dimetiltereftalat.
— Fenol și acetonă.
— Clorură de colină.
— Polietilenă pentru:
  film;
  injecție;
  corpuri suflate;
  uz general.
— Policlorură de vinil
— Cauciuc sintetic CAROM
— Polistiren și copolimer.
— Alcooli grași.
— Insecticide și fungicide.
— Acrilonitril.
— Cianură de sodiu.
— Cloroform tehnic.
— Derivați cloruranți ai etanului și benzenului.
— Acid clorhidric tehnic.
— Hipoclorit de sodiu.
— Sodă caustică
— Hidrocarburi aromatice: (benzen, toluen și derivați ai xilenului)
— Benzină auto cu cifra octanică:
  CO/R 90
  CO/R 98
— Combustibil pentru turbocompresoare.
— Cocs de petrol.
— Negru de fum.
— Uleiuri pentru:
  motoare auto;
  locomotive Diesel.

Nr. 8
AUGUST
VOL. 25
1 9 7 4

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

MIHAIL FLORESCU 605—611 Trei decenii de dezvoltare a industriei chimice

P. IOAN 612—617 Creșterea productivității muncii în industria chimică

EM. A. BRATU 618—621 Dezvoltarea învățământului superior

V. MUNTEANU 622—626 Intreprinderea de antibiotice—Iași, unitate modernă a industriei de medicamente

V. MÎNĂSCURTĂ 627—632 Combinatul de produse sodice din Ocna Mureș, pilon al industriei chimice românești, la cea de-a 80-a aniversare

N. RĂDULESCU și T. CRIȘAN 633—636 Separarea prin rectificare a componentului orto- de paradiclorbenzen

C. LEONTE, C. CALISTRU ST. RITTER și L. IFRIM 637—639 Cercetarea procesului de descompunere a clorurii de amoniu cu var obținut prin descompunerea carbonatului de calciu precipitat

M. IENCIU, N. PANAIT și I. CONSTANTIN 640—644 Cinetica procesului de desiliciere a soluțiilor de aluminat obținute la fabricarea aluminei

I. A. ATANASIU, M. NEAȚĂ-BĂLESCU și T. BADEA 645—647 Contribuții la oxidarea ionului feros pe anozi de grafit. II

V. V. JINESCU și M. PĂUNESCU 648—656 Calculul mașinilor și aparatelor din industria chimică, care funcționează la temperaturi ridicate sau la temperaturi coborîte. II

P. POPOVICI-JR., C. MÜLLER și N. BALACCIU 657—665 Utilaje cu caracteristici anticorosive, realizate în unitățile industriei chimice

T. SLAVE, A. MIHAIL și N. BURMAZ 666—670 Studiul degradării biologice a unor impurificatori organici din ape reziduale

CHIMIE ANALITICĂ

C. MANOLIU 671—676 Studiu comparativ privind determinarea fotometrică a Pd (II) din catalizatori cu 2-nitrozo-1-naftol sau prin spectrofotometrie de absorbție atomică

P. TOMI și R. FRĂȚILOIU 677—679 Procedeu de injectare a probelor în coloană cromatografică la presiune normală

E. HOPÎRTEAN și I. C. POPESCU 679—684 Tehnici analitice cu electrozi-membrane ion-selectivi aplicate în analiza și controlul industrial

GR. STĂNESCU, A. SOARE și GH. ROLEA 685—686 Determinarea spectrofotometrică în infraroșu a fenolului, în prezența unor hidrocarburi

CRONICĂ 687

BREVETE 689

RECENZII 691

Intreprinderea chimică

SOLVENTUL

TIMIŞOARA

produce

PLASTI-FIANŢI

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANŢI ŞI LACURI

București — România
Bd. Ion Şulea Nr. 246 sector 4
Telefon 43.35.50 — Telex 011448

de mare puritate pentru industria de materiale plastice, esteri celulozici, răşini naturale şi sintetice:

- **ftalat de di-butil**
- **ftalat de 2-etilhexil**
- **ftalat mixt de heptil-octil-nonil**
- **adipat de di-2-etilhexil**
- **adipat de decil-undecil**
- **poliadipat de propilenglicol**
- **poliadipat de di-propilenglicol**
- **sebacat de di-2-etilhexil**
- **stearat de 2-etilhexil**
- **ulei de floarea-soarelui epoxidat**

CONTENTS

M. FLORESCU
Three Decades of Chemical Industry Development 605

P. IOAN
Increasing the Labour Productivity in the Chemical Industry 612

EM. A. BRATU
The Development of Higher Education 618

V. MUNTEANU
The Iaşi Antibiotics Works as an Up-to-date Unit of Medicine Industry.. 622

V. MÎNĂSCURTĂ
The Sodic Products Combine from Ocna Mureş one of the Pillars of the Romanian Chemical Industry at its 80-th Anniversary..... 627

N. RĂDULESCU, T. CRIŞAN
The Separation by Rectification of the Ortho-Component from Paradichlorbenzene 633

C. LEONTE, C. CALISTRU, ST. RITTER, L. IFRIM
Studying the Decomposition Process of Ammonium Chloride with Lime, obtained by Decomposition of Precipitated Calcium Carbonate 637

M. IENCIU, N. PANAIT, I. CONSTANTIN
The Kinetics of the Desilication Process of the Aluminate Solutions Obtained in Alumina Fabrication 640

I. A. ATANASIU, M. NEAŢĂ-BĂLESCU, T. BADEA
Contribution to the Oxidation of Ferrous Ion on Graphite Anodes. II..... 645

V. V. JINESCU, M. PĂUNESCU
The Calculus of the Machines and Apparatus of Chemical Industry Working at High or Low Temperatures. II.... 648

P. POPOVICI. Jr., C. MÜLLER, N. BALACCIU
Equipment with Anticorrosive Characteristics Achieved in the Chemical Industry Units 657

T. SLAVE, A. MIHAIL, N. BURMAZ
A Study on the Biological Degradation of Some Organic Impurifiers in Residual Waters..... 666

ANALYTICAL CHEMISTRY

C. MANOLIU
A Comparative Study of the Photometrically Determination of Pd (II) in the Catalysts with 2-Nitroso-1-Naphtol and by Atomic Absorption Spectrophotometry 671

P. TOMI, R. FRĂŢILOIU
A Technique for the Test Injection in the Chromatographic Column at Normal Pressure 677

E. HOPÎRTEAN, I. C. POPESCU
Analytical Methods Electrode-Membrane Ion-selectived, used in the Industrial Analyse and Control 679

G.R STĂNESCU, A. SOARE, G. ROLEA
The Infrared Spectrophotometric Determination of Phenol in the Presence of Some Hydrocarbons 685

N. Rădulescu, T. Crişan: **The Separation by Rectification of the Ortho-Component from Paradichlorbenzene**

The conditions have been established for the separation of orthodichlorbenzene from paradichlorbenzene by rectification, the purity obtained being 88% as against 70% obtainable by cold cristallization.

Rev. Chim. **25**, nr. 8, 1974, p. 633
D.C. 665.63:547.539-22

M. Ienciu, N. Panait, I. Constantin: **The Kinetics of the Desilication Process of the Aluminate Solutions Obtained in Alumina Fabrication**

The paper presents some considerations concerning the kinetics of the desilication process of aluminate solutions and analyses in detail the influence of the different additions and their action mechanism. At the same time, the possibilities of improving the desilication technology in the case of the indigenous raw materials are analysed.

Rev. Chim. **25**, nr. 8, 1974, p. 640
D.C. 669.712,034

I. A. Atanasiu, M. Neaţă Bălescu, T. Badea: **Contribution to the Oxidation of Ferrous Ion on Graphite Anodes. II**

The paper contains some studies concerning the anodic oxidation of the Fe^{2+} ion on spectral graphite electrode, in sulphuric acid medium, which have been carried out on the basis of polarization determinations under potentiostatic conditions. The calculus concerning the transfer coefficient of the reaction and of the reaction order have shown that the process presents a mixed control (load transfer and diffusion).

Rev. Chim. **25**, nr. 8, 1974 p. 645
D.C. 542.943:546.722

T. Slave, A. Mihail, N. Burmaz: **A Study on the Biological Degradation of Some Organic Impurifiers in Residual Waters**

The biodegradability of the following organic compounds has been studied: ethylenglycol, methanol, isoamilic alcohol, ethyl acetate, methyl metacrylate, prometrin, ethylbenzene, diethylbenzene, acetoncyanhidrine, cyanuril chloride, ethylamine, isopropylamine, ethanol, by means of a laboratory installation with discontinuous feeding for cultivating the activated sludge. Each compound has been studied and, after an adaptation period of 7 ⁻10 days of the microflora of activated sludge to the respective organic compound, the latter has been introduced into the feed water of the activated sludge cultivation instalation as the only source of carbonic source. The criterion chosen for estimating the biodegradability of the studied substance was the reduction of the chemical oxigen consumption in the feed water after a certain contact time with the activated sludge. With the exception of prometrin, acetocyanhydrine and cyanuryl chloride, all the other substances studied proved to be biodegradable within certain established limits.

Rev. Chim. **25**, nr. 8, 1974 p. 666
D.C. 628.35

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ
Три десятилетия резвития химической промышленности .. 605
П. ИОАН
Рост производительности труда в химической промышленности 612
ЕМ. А. БРАТУ
Развитие высшего образования 618
В. МУНТЯНУ
Предприятие для антибиотиков из г. Яссы, современная еденица в промышленности медикаментов 622
В. МЫНЭСКУРТЭ
Комбинат содовых продуктов из Окна Муреш, пилон румынской химической промышленности в 80-ти летие его основания 627
Н. РЭДУЛЕСКУ, Т. КРИШАН
Отделение путём ректификации компонента орто- от парадихлорбензола 633
К. ЛЕОНТЕ, К. КАЛИСТРУ, ШТ. РИТТЕР, Л. ИФРИМ
Исследования процесса по разложению хлорида аммония известью полученной путем разложения осажденного углекислого кальция 637
М. ИЕНЧУ, Н. ПАНАИТ, И. КОНСТАНТИН
Кинетика процесса по обескремнению растворов, алюмината цолученного пви производстве глинозёма..... 640
И. А. АТАНАСИУ, М. НЯЦЭ-БЭЛЕСКУ, Т. БАДЯ
К вопросу окисления железистого иона на графитных анодах. II...645
В.В. ЖИНЕСКУ, М. ПЭУНЕСКУ
Расчёт машин и аппаратов применяемых в химической промышленности при высоких и низких температурах. II 648
В. ПОПОВИЧ-ЖР., К. МЮЛЛЕР, Н. БАЛАКЧИУ
Оборудование с антикоррозионными характеристиками, реализованное на предприятиях химической промышленности 657
Т. СЛАВЕ, А. МИХАИЛ, Н. БУРМАЗ
Изучение биологической деградации ряда органических загрязнителей из остаточной воды .. 666

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. МАНОЛИУ
Сравнительное изучение фотометрического определения Pd (II) из катализаторов с 2-нитрозо-1-нафтолом или путём абсорбционной атомной спектрофотометрией 671
П. ТОМИ, Р. ФРЭЦИЛОЮ
Способ по впрыскиванию проб в хроматографическую колоннку при нормальном давлении 677
ЕЛЕНА ХОПЫРТЯН, И. К. ПОПЕСКУ
Аналитические техники с электродами-мембранами-селективными ионами применяемыми в анализе и в промышленном контроле 679
ГР. СТЭНЕСКУ, А. СОАРЕ, Г. РОЛЕА
И. К. спектроскопическое изучение фенола в присутсвие ряда углеводородов..... 685

Н. Рэдулеску, Т. Кришан: **Отделение путём ректификации компонента орто-от парадихлорбензола**

Установки условия по отделению ортодихлорбензола от парадихлорбензола путём ректификации обесспечивая чистоту в мин. 88% изомер-орто по сравнению с 70% который получается путем холодной кристалливзацией.

Rev. Chim. **25**, nr. 8, 1974, p. 633
Д. К. 665.63:547.539-22

М. Иенчу, Н. Панаит, И. Константин: **Кинетика процесса по обескремнению растворов алюмината-полученного при производтве глинозема**

В работе приводятся соображения по кинетике процесса по обеспкремнению растворов алюмината, с подробным рассмотрением влияния различных добавок и механизм их действия. Анализируются также возможности улучшения технологии обескременения для случая отечественного сырья.

Rev. Chim. **25**, nr. 8, 1974, p. 640
Д. К. 669.712,034

И. А. Атанасиу, М. Няцэ-Бэлеску, Т. Бадя: **К вопросу окисления железистого иона на графитных анодах. II**

Работа содержит изучение относительно анодного окисления иона Fe^{27} на спектральном графитном электроде, в среде серной кислоты, изучения проведенные на основе определений по поляризации в потенциостатических условиях. Расчеты по коэффициенту передачи реакции и порядка реакции, показывают что процесс представляет смешанный контроль (передача нагрузки и диффузии)

Rev. Chim. **25**, nr. 8, 1974, p. 645
Д. К. 542.943:546.722

Т. Славе, А. Михаил, Н. Бурмаз: **Изучение биологической деградации ряда органических загрязнителей из остаточной воды**

Изучали биодеградацию следующих органических составных: этиленгликоль, метанол, изоамиловый алкоголь, этиловый ацетат, метиловый метакрилат, прометрин, этилбензол, диэтилбензол, ацетонциангидрин, циануриловый хлорид, этиламин, изопропиламин, этанол, при помощи лабораторных устрановок с прерывистым питанием для производства активного шлама.
Каждое составное изучали в отдельности, и после периода приспособления в 7—10 дней микрофлоры активного шлама к соответствующему органическому составному, оно было введено в воду снабжающую установку по производству активного шлама, в качестве единственного источника для органического углерода. Критерием выборанным для оценки биодеградации изучаемого вещества, было понижение химического расхода кислорода в воде для снабжения, после определенного времени контакта с активным шламом. За исключением прометрина, ацетонциангидрина и цианурил хлорида, все остальные изучаемые вещества оказались биодеградирующимися в определенных установленных пределах.

Rev. Chim. **25**, nr. 8, 1974 p. 666
Д. К. 628.35

INHALT

M. FLORESCU

Drei Jahrzehnte der Entwicklung der chemischen Industrie 605

P. IOAN

Steigerung der Arbeitsproduktivität in der chemischen Industrie 612

EM. A. BRATU

Entwicklung des Hochschulwesens 618

V. MUNTEANU

Der Betrieb für Antibiotika Iaşi, eine moderne Einheit der Arzneimittelindustrie 622

V. MÎNĂSCURTĂ

Das Kombinat für Sodaerzeugnisse in Ocna Mureş, ein Stützpfeiler der rumänischen chemischen Industrie, begeht sein 80. Betriebsjubileum..... 627

N. RĂDULESCU, T. CRIŞAN

Rektifikationsabtrennung des Ortho-Komponents von Paradichlorbenzol 633

C. LEONTE, C. CALISTRU, ST. RITTER, L. IFRIM

Untersuchung des Zersetzungsprozesses des Ammoniumchlorids mit Kalk durch Zersetzng des gefällten Kalziumkarbonats 637

M. IENCIU, N. PANAIT, I. CONSTANTIN

Kinetik des Entkieselungsprozesses der Aluminiumoxydlösungen. Auswahl der optimalen Arbeitsweise 640

I. A. ATANASIU, M. NEAŢĂ-BĂLESCU, T. BADEA

Beiträge zur Oxydation des Eisenions auf Graphitanoden. II. 645

V. V. JINESCU, M. PĂUNESCU

Berechnung der Maschinen und Apparate der chemischen Industrie, die unter hohen oder niedrigen Temperaturen arbeiten 648

P. POPOVICI-JR., C. MÜLER, N. BALACCIU

Korrosionfeste Ausrüstungen, Erzeugnisse der Einheiten der chemischen Industrie 657

T. SLAVE, A. MIHAIL, N. BURMAZ

Untersuchung der biologischen Zersetzung einiger organischen Verbindungen in Abwässern 666

ANALYTISCHE CHEMIE

C. MANOLIU

Vergleichsstudie hinsichtlich des photometrischen Nachweises des Pd(II) in Katalysatoren mit 2-Nitroso-1-Naphtol und durch atomare Absorbtions-Spektrophotometrie..... 671

P. TOMI, R. FRĂŢILOIU

Einspritzverfahren der Proben in die chromatographische Kolonne bei Normaldruck 677

E. HOPÎRTEAN, I. C. POPESCU

Analytische Verfahrenstechniken mit Membranelektroden, selektive Ionen, anwendbar für Analyse und Industriekontrolle 679

GR. STĂNESCU, A. SOARE, GH. ROLEA

Spektrophotometrische Infrarot-Bestimmung des Phenols in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen 685

N. Rădulescu, T. Crişan: **Rektifikationsabtrennung des Ortho-Komponents von Paradichlorbenzol**

Es wurden die Abtrennungsbedingungen des Orthodichlorbenzols vom Paradichlorbenzol durch Rektifikation festgelegt, wobei eine Reinheit von min. 88% Ortho-Isomer gegenüber 70% bei Kaltkristallisation, gesichert wird.

Rev. Chim. **25**, nr. 8, 1974, p. 633
D.K. 665.63: 547.539.22

M. Ienciu, N. Panait, I. Constantin: **Kinetik des Entkieselungsprozesses der Aluminiumoxydlösungen. Auswahl der optimalen Arbeitsweise**

Die Kinetik des Entkieselungsprozesses der Aluminiumoxydlösungen wird erörtert und der Einfluss verschiedener Zusätze, sowie deren Wirkungsvorgang eingehend analysiert. Gleichzeitig werden die Möglichkeiten einer Verbesserung der Entkeiselungstechnologie, im Falle einhemischer Rohstoffe untersucht.

Rev. Chim. **25**, nr. 8, 1974, p. 640
D.K. 669.712.034

I. A. Atanasiu, M. Neaţă-Bălescu, T. Badea: **Beiträge zur Oxydation des Eisenions auf Graphitanoden. II**

Die Verfasser untersuchten die anodische Oxydation des Ions Fe^{2+} auf Spektralgraphitelektrode in Schwefelsäuremedium. Die Untersuchung beruht auf der Grundlage der Polarisationsbestimmung unter potentiostatischen Bedingungen. Die Berechnungen in bezug auf den Übertragungskoeffizienten der Reaktion und der Reaktionsordnung ergaben eine Mischkontrolle (Belastungsübertragung und Streuung).

Rev. Chim. **25**, nr. 8, 1974, p. 645
D.K. 524.943:546.722

T. Slave, A. Mihail, N. Burmaz: **Untersuchung der biologischen Zersetzung einiger organischen Verbindungen in Abwässern**

Folgende organische Verbindungen wurden auf ihre biologische Zersetzbarkeit untersucht: Äthylenglykol, Methanol, Isoamilalkohol, Äthylazetat, Methylmethakrylat, Prometrin, Äthylbenzon, Diäthylbenzol, Azetonzyanhydrin, Zynaürchlorid, Äthylamin, Isopropylamin, Äthanol. Zu diesem Zweck wurde eine Laboranlage mit diskontinuierlichem Einlauf für die Kultivierung des Belebtschlamms verwendet. Jede Verbidnung wurde einzeln untersucht und nach einer 7—10 tägigen Anpassung der Mikroflora im Belebtschlamm, an die betreffende organische Verbidnung, wurde dieser in das Wasser des Einlaufsystems der Kultivieranlage, als einzige Quelle organischen Kohlenstoffs, begefügt. Als Bewertungskriterium der biologischen Zerseztbarkeit diente die Absenkung des chemischen Sauerstoffverbrauchs im Speisewasser, nach einer gewissen Kontaktdauer mit dem Belebtschlamm. Mit Ausnahme des Prometrins Azetonzyanhydrin und Zyanürchlorid, erwiesen sich alle übrigen untersuchten Stoffe, innerhalb festgelegter Grenzen, biologisch zersetzbar.

Rev. Chim. **27**, nr. 8, 1974, p. 666
D.K. 628.35

SOMMAIRE

M. FLORESCU

Trois décennies de développement de l'industrie chimique 605

P. IOAN

L'accroissement de la productivité du travail dans l'industrie chimique.. 612

EM. A. BRATU

Le développement de l'enseignement supérieur 618

V. MUNTEANU

La fabrique d'antibiotiques de Iaşi, unité moderne de l'industrie des médicaments 622

V. MÎNĂSCURTĂ

Le combinat de produits sodiques de Ocna Mureş de l'industrie chimique roumaine, á son 80-ème anniversaire 627

N. RĂDULESCU, T. CRIŞAN

La séparation par rectification de la composante ortho- du paradichlorebenzène 633

C. LEONTE, C. CALISTRU, ST. RITTER, L. IFRIM

Etude du processus de décomposition du chlorure d'ammonium avec de la chaux obtenue par la décomposition du carbonate de calcium précipité 637

M. IENCIU, N. PANAIT, I. CONSTANTIN

La cinétique du processus de désiliciage des solutions d'aluminate obtenues à la fabrication de l'alumine 640

I. A. ATANASIU, M. NEAŢĂ-BĂLESCU T. BADEA

Contributions à l'oxydation de l'ion ferreux sur des anodes de graphite. II 645

V. V. JINESCU, M. PĂUNESCU

La calcul des machines et des appareils de l'industrie chimique qui fonctionnent à des températures élevées au à des températures basses (II) 648

P. POPOVICI-JR., C. MÜLLER, N. BALACCIU

Outillages aux caractéristiques anticorrosives, réalisés dans les unités de l'industrie chimique 657

T. SLAVE, A. MIHAIL, N. BURMAZ

Etude sur la dégradation biologique de certains impurificateurs organiques des eaux résiduelles 666

CHIMIE ANALITIQUE

C. MANOLIU

Etude comparative sur la détermination du Pd (II) des catalyseurs par voie photométrique avec du 2-nitrozo-1-naphtol et par spectrophotométrie d'absorption atomique 671

P. TOMI, R. FRĂŢILOIU

Procédé d'injection des épreuves dans la colonne chromatographique à pression normale 677

E. HOPÎRTEAN, I. C. POPESCU

Techniques analytiques avec électrodes-membranes ions sélectives utilisées dans l'analyse et le contrôle industriel.. 679

GR. STĂNESCU, A. SOARE, G. ROLEA

La détermination spectrophotométrique en infrarouge du phénol en présence de certains hydrocarbures 685

N. Rădulescu, T. Crişan: **La séparation par rectification de la composante ortho- du paradichlorebenzène**

On a établi les conditions de séparation de l'orthodichlorebenzène du paradichlorebenzène par rectification, en assurant une pureté d'au moins 88% isomère ortho par rapport à 70% que l'on obtient par cristallisation à froid.

Rev. Chim. **25**, nr. 8, 1974, p. 633
C.D. 665.63.547.539.22

M. Ienciu, N. Panait, I. Constantin: **La cinétique du processus de désiliciage des solutions d'aluminate obtenues à la fabrication de l'alumine**

L'article contient des considérations sur la cinétique du processus de désiliciage des solutions d'aluminate, et il analyse, dans le détail, l'influence des différentes adjonctions et le mécanisme d'action de celles-ci. En même temps, on analyse les possibilités d'améliorer la technologie de désiliciage dans le cas des matières premières indigènes.

Rev. Chim. **25**, nr. 8, 1974, p. 640
C.D. 669.712.034

I. A. Atanasiu, M. Neaţă-Bălescu, T. Badea: **Contributions à l 'oxydation de l'ion ferreux sur des anodes de graphite. II.**

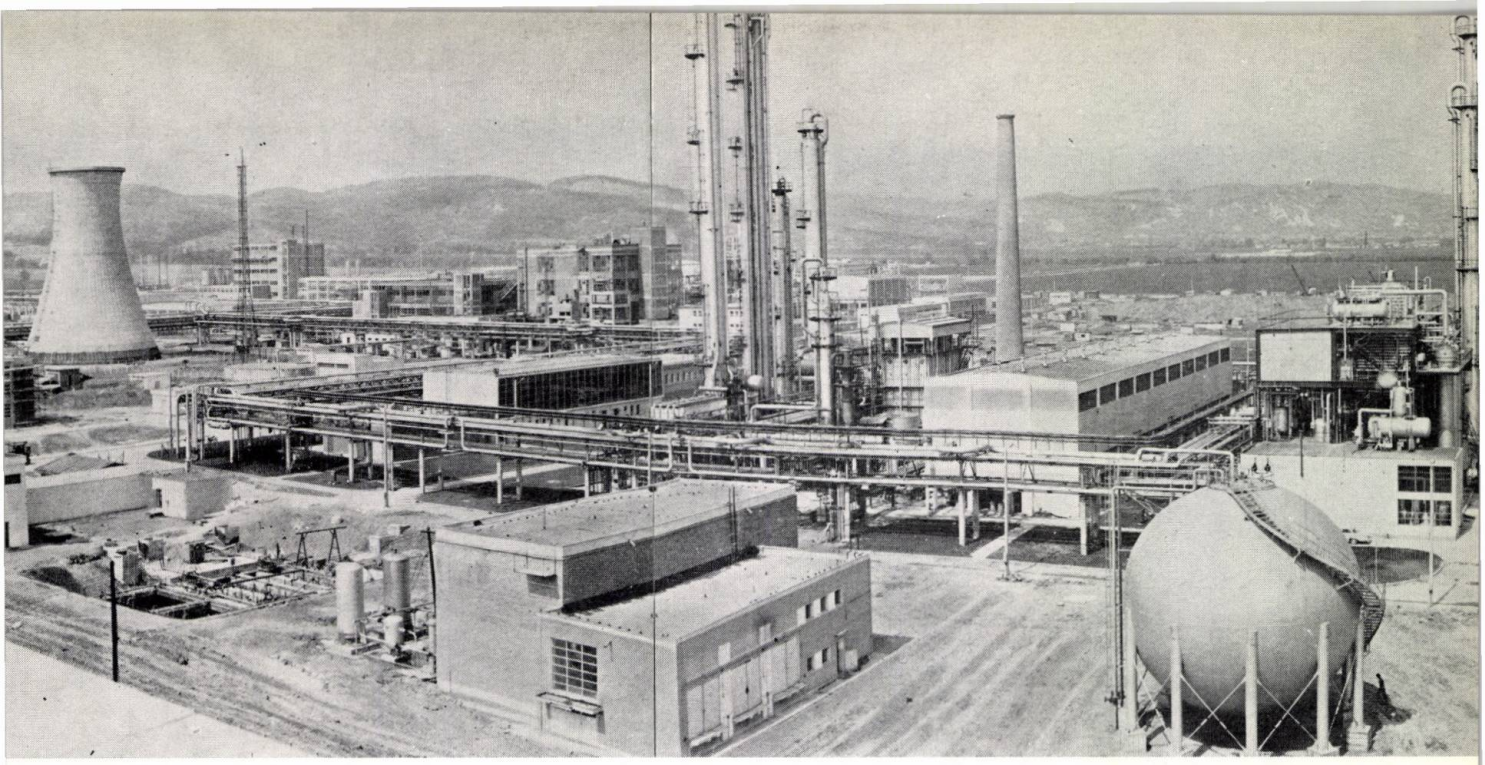
L'article contient des études sur l'oxydation anodique de l'ion Fe^{2+} sur électrode de graphite spectral, dans un milieu d'acide sulfurique, études effectuées sur la base des déterminations de polarisation, dans des conditions potentiostatiques. Les calculs concernant le coefficient de transfert de la réaction et de l'ordre de réaction indiquent que le processus présente un contrôle mixte (transfert de charge et diffusion).

Rev. Chim. **25**, nr. 8, 1974, p. 645
C.D. 524.943:546.722

T. Slave, A. Mihail, N. Burmaz: **Etude sur la dégradation biologique de certains impurificateurs organiques des eaux résiduelles**

On a étudié la biodégradabilité des composés organiques suivants: éthylèneglycol, méthanol, alcool isoamylique, acétate d'éthyle, métacrylate de méthyle, prométrine, éthylbenzène, diéthylbenzène, acétoncyanhydrine, chlorure de cyanurile, éthylamine, isopropylamine, éthanol, en utilisant une installation de laboratoire à alimentation discontinue pour cultiver la boue active. Chaque composé a été étudié à part et, après une période d'adaptation de 7 à 10 jours de la microflore de la boue active au composé organique respectif, celui-ci a été introduit dans l'eau d'alimentation de l'installation de cultivation de la boue active, en tant qu'unique source de carbone organique. Le critère choisi pour apprécier la biodégradabilité de la substance étudiée a été la diminution de la consommation chimique d'oxygène dans l'eau d'alimentation, après un certain temps de contact avec la boue active. A l'exception du prométrine, de l'acétoncyanhydrine et du chlorure de cyanuril, toutes les autres substances étudiées se sont avérées biodégradables, dans certaines limites établies.

Rev. Chim. **25**, nr. 8, 1974, p. 666
C.D. 628.35



Combinatul chimic Rm. Vîlcea — vedere generală.

TREI DECENII DE DEZVOLTARE A INDUSTRIEI CHIMICE

Mihail Florescu
ministrul industriei chimice

Se împlinesc trei decenii de la actul istoric din August 1944, prilej pentru o trecere în revistă a realizărilor obținute de poporul nostru, sub conducerea Partidului Comunist Român. România a parcurs în acești ani o epocă de dezvoltare economică fără precedent în istoria sa. Mărturie a acestei evoluții o constituie, în primul rînd, potențialul economic de care dispunem astăzi și nivelul de trai al întregii națiuni. Pornind de la o economie bazată pe agricultură, cu puternice reminiscențe feudale și cu o industrie formată dintr-un număr restrîns de întreprinderi, cu un profil limitat, în care procesul de fabricație s-a bazat mai mult pe procedee meșteșugărești, decît industriale, am reușit să transformăm, într-o perioadă scurtă, întreaga economie, punînd bazele unei agriculturi mecanizate și unei industrii, în care noile unități productive sînt la nivelul unor întreprinderi similare din statele dezvoltate. Dacă la acest tablou vom mai adăuga și faptul că, în aceeași perioadă, am fost nevoiți, cu mijloacele pe care le-am avut la dispoziție, să ștergem și urmele celui de-al doilea război mondial, ne vom da seama de dimensiunile operei pe care cu toții am clădit-o zi de zi, an de an.

De aceea, nu întîmplător diversele personalități marcante ale vieții politice și economice internaționale, care ne-au vizitat țara în decursul acestor ani. și-au exprimat admirația și respectul față de noul tablou pe care îl înfățișează astăzi țara noastră.

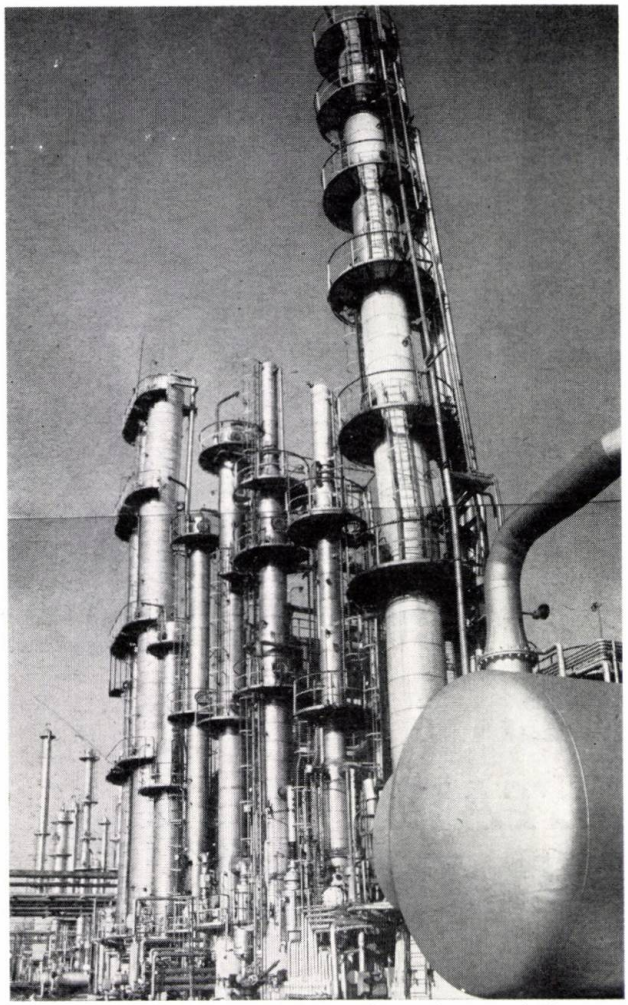
O cuprinzătoare sinteză a acestei emoționante evoluții a fost redată de tovarășul Nicolae Ceaușescu în raportul la Conferința Națională a Partidului din 19—21 iulie 1972. Cu acea ocazie, secretarul general al P.C.R. spunea:

„Avem motive să fim satisfăcuți de succesele obținute pe calea dezvoltării economico-sociale a României, mai ales dacă ținem seama de nivelul scăzut de la care am pornit".

Toate aceste mari înfăptuiri, obținute în dezvoltarea economică și socială a țării, se datoresc muncii eroice depuse de clasa muncitoare, forță de bază a societății noastre — clasă conducătoare în stat — de țărănimea, aliată de nădejde a clasei muncitoare, de intelectualitatea noastră nouă, de toți oamenii muncii, fără deosebire de naționalitate, ele confirmînd pe deplin justețea liniei politicii marxist-leniniste a partidului nostru, care aplică în mod creator legile generale ale construcției socialiste, la realitățile concrete ale României, demonstrînd superioritatea noii orînduiri, uriașa capacitate a poporului, eliberat de exploatare și asuprire, liber și stăpîn pe soarta sa, hotărît să-și făurească un viitor fericit.

Industria chimică, una din ramurile de bază ale economiei naționale

Procesul de dezvoltare tehnică și industrială a României, preocuparea continuă de modernizare a



Combinatul petrochimic Brazi — vedere parțială.

structurilor sale economice, au acordat industriei chimice priorități impuse atît de valoarea și diversitatea materiilor prime de care dispunem, cît și de importanța acestei ramuri în progresul general al țării.

Condițiile necesare pentru dezvoltarea industriei chimice din România au fost create în anii planurilor economice de lungă durată, desfășurate succesiv, începînd din anul 1951. În contextul procesului de industrializare multilaterală a economiei românești, industria chimică a cunoscut un ritm de dezvoltare rapid, fără precedent, ritm susținut de fondurile de investiții alocate în acest scop.

Ca rezultat al creării unei puternice baze tehnico-materiale, industria chimică din România a devenit una din ramurile de bază ale economiei naționale, situîndu-se pe primul loc, ca volum al producției globale. De exemplu, în anul 1970 volumul producției globale a crescut de 92 de ori față de anul 1938 și de 54 de ori față de anul 1950. Ritmul mediu anual realizat în perioada 1950—1970 de industria chimică a fost de 22,1%, ritm ce depășește pe acela al altor ramuri industriale, după cum reiese din tabela 1.

Creșterea industriei chimice într-un ritm mai accentuat decît total industrie și restul ramurilor industriale a permis ca și ponderea acestuia în structura producției industriale să crească într-o proporție mai mare, după cum reiese din tabela 2.

Tabela 1

Ramura	1951—1970 %
Chimie	22,1
Energie electrică și termică	17,1
Metalurgie feroasă	13,0
Construcții de mașini și prelucrarea metalelor	17,8
Materiale de construcții	14,8
Exploatarea și prelucrarea lemnului	10,1

Tabela 2

	1950	1955	1960	1965	1970
Total industrie	100	100	100	100	100
Energie electrică și termică	1,9	2,2	2,5	2,6	3,2
Metalurgie feroasă	5,4	4,2	6,3	8,3	8,5
Construcții de mașini și prelucrarea metalelor	13,3	18,8	24,0	21,1	25,0
Chimie	3,1	4,7	6,1	6,7	10,1

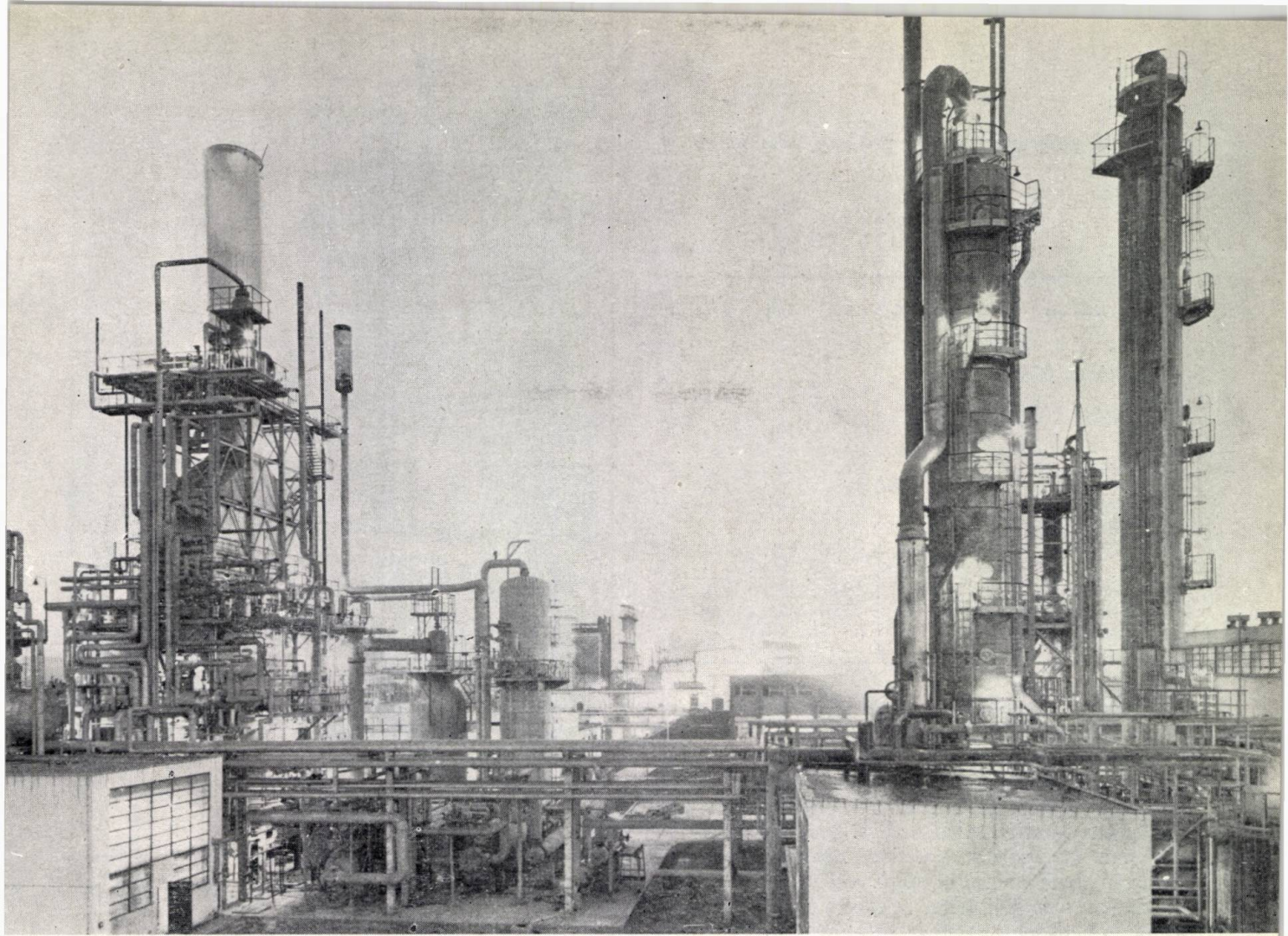
Elocvent este faptul că întreaga producție chimică a anului 1950 se realizează azi în 3 zile, că ritmul mediu anual de creștere a industriei chimice din țara noastră a fost superior ritmului mediu anual de creștere a producției acestei ramuri în multe țări europene.

Creșterea valorică a industriei chimice, cu 53,6% în anul 1973 față de 1970 și într-un ritm mediu anual de 15,5%, comparativ cu o creștere de 40% și cu un ritm mediu de 11,9%, cît a înregistrat în totalitate industria, trebuie înțeles, mai ales, în contextul preocupărilor existenței în acest cincinal, pentru îmbunătățirea structurală a ramurei, caracterizată prin dezvoltarea unei puternice baze de materii prime petrochimice, pentru dezvoltarea cu prioritate a unor subramuri ale chimiei moderne, care caracterizează progresul tehnic contemporan, cum sînt: materialele plastice, rășinile sintetice, firele și fibrele chimice, a căror dezvoltare cunoaște ritmuri mult superioare industriilor similare din țările cu grad avansat de industrializare și îndelungată experiență tehnică.

Dezvoltarea multilaterală și într-un ritm susținut a industriei chimice din țara noastră este rezultatul efortului de investiții efectuat în toată această perioadă.

Ritmurile de dezvoltare ale industriei chimice

Atenția deosebită acordată petrochimiei, căreia i-au fost alocate aproximativ 40% din fondurile de investiții ale ramurii, a dus la crearea și dezvoltarea industriei de îngrășăminte, a firelor și fibrelor sintetice, a materialelor plastice, rășinilor sintetice și a cauciucului sintetic. Îmbinînd cerințele unei juste repartizări teritoriale a uzinelor chimice cu nevoile generale ale economiei naționale, investițiile au fost dirijate spre



Combinatul de îngrăşăminte chimice Tîrgu Mureş — vedere generală.

obiectivele esenţiale care asigură cea mai economică producţie.

Dinamica investiţiilor pe total industrie şi în industria chimică, în cele patru cincinale, precum şi ponderea acestei ramuri din totalul investiţiilor sînt arătate în tabela 3.

Orientarea spre diversificarea profilului ramurei chimice, respectiv a îmbunătăţirii structurii producţiei, prin dezvoltarea prioritară a unor subramuri, a fost dictată de o serie de factori importanţi, dintre care se amintesc:

— creşterea aportului adus de industria chimică în sprijinul dezvoltării agriculturii (îngrăşăminte, pesticide, biostimulatori, medicamente preventive şi curative de uz veterinar etc.);

— valorificarea superioară a produselor petroliere lichide şi gazoase, concomitent cu lărgirea bazei de materii prime de monomeri şi polimeri, necesare sectorului de materiale plastice;

— crearea unei industrii proprii de medicamente şi produse de cosmetică;

— dezvoltarea industriei organice de sinteză pentru sectoarele: lacuri, vopsele, plastifianţi, stabilizatori, coloranţi, detergenţi etc.;

— şi, ca scop final, asigurarea necesarului intern al întregii economii naţionale, precum şi al industriei chimice, cu produse în cantităţile solicitate de ritmul actual de dezvoltare.

O retrospectivă cantitativă a dinamicii principalelor capacităţi de producţie a industriei chimice

Tabela 3

	1951—1955	1956—1960	1961—1965	1966—1970	1971—1975 previziuni
Investiţii total industrie, mil. lei	33 292	44 992	92 811	165 388	281 200
Dinamica, %	100	135	280	5 ori	8,5 ori
Investiţii în industria chimică	2 182	5 088	13 079	22 770	56 200
Dinamica, %	100	233	600	10,4 ori	25,8 ori
Investiţii total industrie, %	100	100	100	100	100
Investiţii în industria chimică, %	6,6	11,3	14,1	13,8	20,0

românești, pe grupe mari de produse, este redată în tabela 4.

Tabela 4

mii t

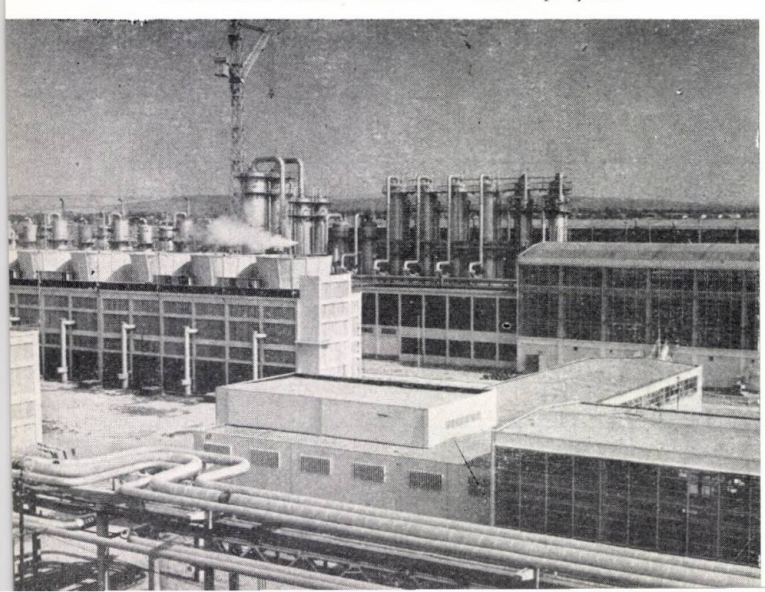
Produse	1950	1960	1970	1975 prevederi
Sodă calcinată (100% Na_2CO_3)	38	180	582	980
Sodă caustică (100% NaOH)	15	74	330	711
Clor	3,6	18,00	163,6	404
Acid sulfuric (100%)	52	226	994	1699
Amoniac	2,354	35,0	962,56	2300
Acid fosforic	—	—	116,05	340,0
Îngrășăminte chimice (100% S.A)	0,6	71,00	895,3	2081,5
din care:				
— cu azot (100% N)	—	19,0	647,0	1547,5
— cu fosfor (100% P_2O_5)	0,6	52,0	244,0	490
— cu potasiu (100% K_2O)	—	—	4,0	44

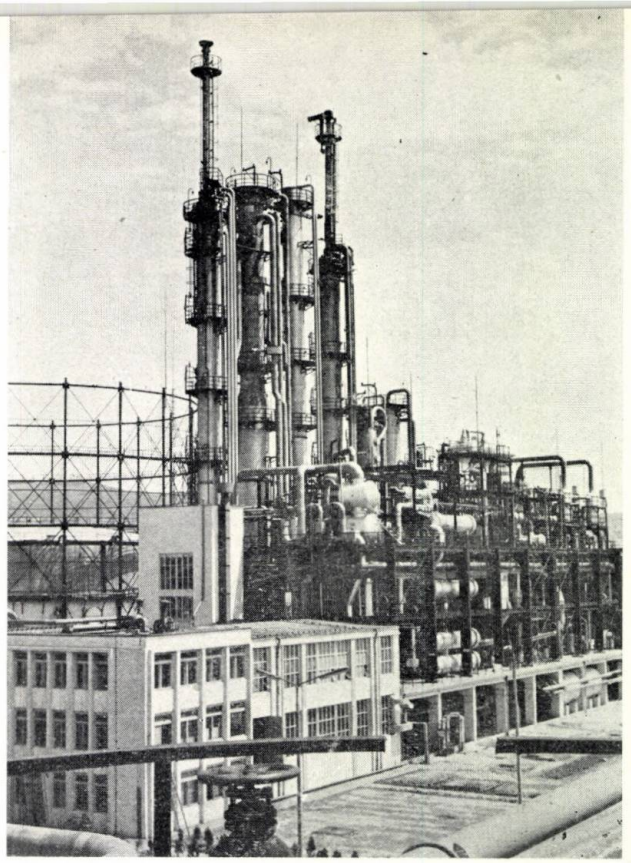
Producția principalelor produse petrochimice se prezintă în tabela 5.

În epoca contemporană, producția de etilenă exprimă gradul de dezvoltare a unei industrii chimice moderne, deoarece olefinele au devenit principala materie primă pentru dezvoltarea sectoarelor petrochimiei și a materialelor sintetice, a căror răspîndire rapidă în toate domeniile vieții economice și sociale este din ce în ce mai mare. În tabela 6 se indică producția principalelor produse organice.

Pentru a exemplifica mai pregnant evoluția industriei chimice în ultimul cincinal vom menționa, în continuare, cîteva cifre edificatoare. Planul de dezvoltare în anul 1974, comparativ cu realizările din anul 1973, reprezintă o creștere de 36,2%, dinamică unică în istoria dezvoltării chimiei. De asemenea, planul producției industriale în acest an depășește cu peste 5 mld lei prevederile din cincinal, pentru anul respectiv. Sînt prevăzute creșteri importante în sectoarele furnizoare de produse chimice pentru celelalte ramuri industriale și, în special, în sectorul agriculturii, unde, conform indicațiilor președintelui Republicii Socialiste România, tovarășul Nicolae Ceaușescu, se îndreaptă în momentul de față preocuparea industriei chimice.

Combinatul chimic Craiova — vedere parțială.





Instalație din cadrul Combinatului petrochimic — Borzești.

Tabela 5

mii t

Denumirea produsului	1950	1960	1970	1975 prevederi
Etilenă	—	—	109	290
Propilenă	—	—	58	210
Butan-butene	—	—	100	140
Butadienă	—	—	48	67
Benzen	0,153	8,3	125	185
Toluen	0,242	1,6	117	160
Xileni	—	0,1	128,6	155,4
Fenol	7,7	5,75	57,5	76,0
Acetonă	0,9	1,755	28,0	39,9
Caprolactamă	—	—	8,6	32,0
Acrilonitril	—	—	20,4	75,0
D.M.T.	—	—	13,2	64,1
Clorură de vinil	—	4,51	62,6	238
Glicoli	—	—	7,0	31,2

Astfel, în cursul acestui an se vor produce cu 60%, respectiv cu 740 mii t mai multe îngrășăminte chimice decît în anul 1973.

Se prevăd creșteri importante și la alte produse sau grupe de produse, cum sînt: fire și fibre chimice, de 2 ori mai mult decît în anul 1973 (+ 53 000 t), produse sodice cu 38% (+ 400 000 t), materiale plastice și rășini sintetice cu 37,5% (+ 13 470 t), lacuri și vopsele cu 28,6% (+ 31 000 t), produse prelucrate din materiale plastice cu 43% (+ 56 000 t).

Exportul de produse chimice

Diversificarea și creșterea continuă a producției industriei chimice a permis o creștere corespunzătoare a exportului de produse chimice. Ponderea exportului industriei chimice, în ansamblul exportului țării, a crescut de la 2,2% în anul 1960 la 8,2% în anul 1972.

Tabela 6

mii t

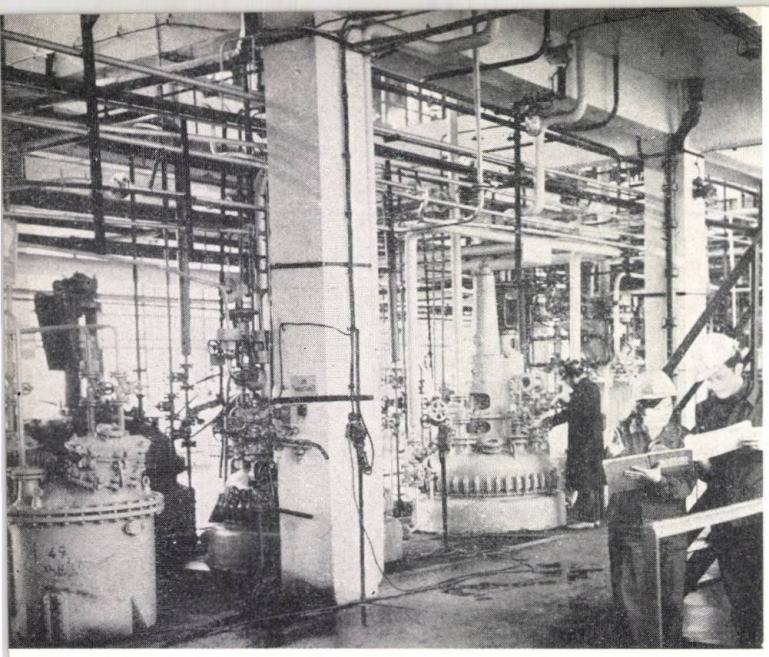
Grupe de produse	1950	1960	1970	1975 prevederi
Detergenţi sintetici (100% s.a.)	—	1,0	8,0	17,1
Pesticide (100% s.a.)	5,5	9,7	24,8	45,3
Coloranţi organici	0,977	3,7	9,3	13,0
Lacuri, vopsele	4,874	19,96	86,2	144
Medicamente				
din care:				
— antibiotice	—	0,0233	0,155	0,309
— sulfamide	0,003	0,071	0,242	0,327
— vitamine	—	0,0023	0,102	0,125
— alte medicamente de sinteză	0,127	0,585	2,622	3,0
Materiale plastice şi răşini sintetice	0,36	12,4	206,2	540,0
din care:				
— *Duroplaste*	0,36	6,5	61,5	144,5
din care:				
— răşini fenolice	0,330	5,0	9,5	19,2
— răşini ureice	0,03	1,0	31,6	73,0
— răşini furanice	—	—	9,5	2,7
— răşini epoxidice	—	—	0,44	1,1
— răşini pentru lacuri şi vopsele	—	—	12,9	32,5
— nitroceluloză pentru lacuri	—	0,5	3,5	6,8
— alte răşini duroplaste	—	—	3,6	9,2
— *Termoplaste*	—	5,9	144,7	395,5
din care:				
— p.v.c.	—	4,1	56,4	217,0
— polietilenă de înaltă presiune	—	—	65,9	94,0
— polietilenă de joasă presiune	—	—	—	30,0
— polistiren	—	1,0	11,4	42,3
— alte termoplaste	—	0,8	11,0	12,2
— *Fire şi fibre chimice*	2,28	4,065	77,6	172,0
din care:				
— fire şi fibre artificiale	2,28	3,175	47,1	64,6
— fibre şi fibre sintetice	—	0,890	29,5	107,4
din care:				
— poliamidice	—	0,890	6,6	20,3
— polinitrilacrilice	—	—	12,5	35,8
— poliesterice	—	—	10,4	47,3
— polipropilenice	—	—	—	1,0
— *Cauciucuri sintetice*	—	—	61,234	112,5
— articole tehnice din cauciuc	3,1	9,0	20,8	45,5
— anvelope (ATA mii buc.)	74	337	2457	4170

Acest lucru face ca, în prezent, ţara noastră să livreze în 91 de ţări peste 180 grupe de produse chimice, într-o gamă variată de sortimente. Reflectînd participarea tot mai intensă a ţării noastre la schimburile economice internaţionale, actualul plan cincinal prevede o creştere de 60—72% a volumului total de schimburi de mărfuri, în raport cu perioada 1966—1970. Ca şi în perioadele anterioare, ţările membre CAER, precum şi celelalte ţări socialiste, ocupă primul loc în ansamblul comerţului exterior al ţării. Programul complex de adîncire şi perfecţionare continuă a cooperării şi dezvoltării integrării economiei socialiste a ţărilor membre CAER a stimulat cooperarea ţării noastre şi a celorlalte ţări socialiste şi în domeniul industriei chimice. Un număr mare de cooperări au fost stabilite atît pentru schimburile de produse chimice, cît şi pentru realizarea în comun a unor instalaţii.

În acelaşi timp, însă, se dezvoltă schimburi economice şi cu alte ţări ale lumii, fără deosebire de orînduire socială. Se dă o atenţie tot mai mare dezvoltării schimburilor şi a cooperării economice cu ţările în curs de dezvoltare. De asemenea, iau amploare schimburile economice cu ţările dezvoltate industrial. Tendinţele şi perspectivele comerţului de produse chimice ale ţării noastre, privite prin această prismă, reprezintă următoarea dinamică (tabela 7).

Tabela 7

1960	1965	1070	1975 (prevederi plan)
100	370	883	1950



Secție din cadrul Întreprinderii de antibiotice — Iași.

Analiza stadiului actual de dezvoltare a industriei chimice, varietatea produselor de calitate superioară, fondul de cadre specializate în toate domeniile, cercetarea și elaborarea de proiecte tehnice determină ca țara noastră să se prezinte pe plan comercial ca un partener ce se bucură de multe posibilități de cooperare economică și tehnico-științifică, plecînd de la construirea unor instalații industriale complexe pînă la producția în comun a unor produse utile ambilor parteneri.

Cercetarea în industria chimică

La fel ca și industria, cercetarea în domeniul chimiei a cunoscut, în ultimele trei decenii, o serie întreagă de transformări structurale, în scopul de a putea face față sarcinilor care deveneau tot mai complexe, avînd în vedere extinderea domeniilor abordate și perfecționarea continuă a proceselor de cercetare.

Traducînd în viață Directivele Congresului al X-lea al P.C.R. colectivele de cercetări din industria chimică și-au orientat activitatea, cu rezultate pozitive, spre reducerea cheltuielilor materiale de producție, creșterea productivității muncii sociale, îmbunătățirea calității și diversificarea producției, reducerea importului de documentații, licențe și sporirea aportului concepției proprii la realizarea sarcinilor de investiții și producție, elaborarea de noi procedee tehnologice de înaltă eficiență economică și a unor produse noi de calitate superioară.

În acest scop, a trebuit să se întărească baza materială, creînd o rețea de institute, de centre și laboratoare uzinale, de dotare a acestora cu utilaje, aparate și instalații moderne, precum și formarea de cadre cu înaltă calificare. Această dezvoltare rapidă a necesitat cheltuieli însemnate, care au crescut în perioada 1967—1972 de 6,5 ori, în timp ce cheltuielile pentru cercetările științifice pe ansamblul economiei au crescut de 5,7 ori.

Demn de relevat este faptul că eficiența economică a activității de cercetare a determinat ca, în ultimii ani, mai mult de un sfert din producția industriei noastre chimice să fie obținută în instalații realizate, plecînd de la cercetări și proiecte proprii, cum este cazul în domeniul materialelor plastice, al cauciucului sintetic, al pesticidelor, al medicamentelor și al coloranților, detergenților și auxiliarilor pentru industria textilă și de pielărie etc.

Avînd în vedere complexitatea deosebită a problemelor care sînt cercetate, potrivit planului de dezvoltare al României în actuala perioadă a devenit necesară coordonarea unitară a eforturilor de cercetare și concentrarea lor pe probleme majore care condiționează realizarea obiectivelor stabilite. În acest scop a apărut un organism nou capabil să facă față marilor cerințe ale actualității — Institutul Central de Cercetări Chimice.

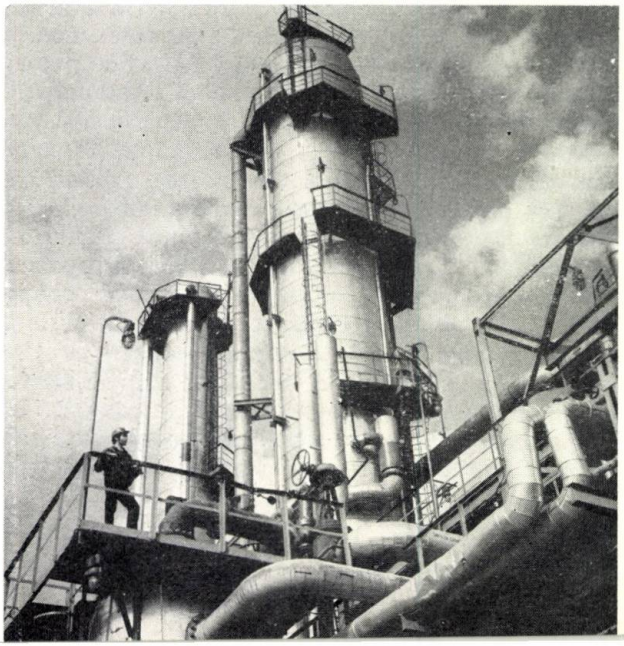
Acest institut, ca și altele de acest tip din cadrul celorlalte ramuri ale economiei naționale, sînt coordonate la nivel național de către Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie. Realizarea acestui nou sistem organizatoric a coincis cu începerea celei mai importante etape de dezvoltare a economiei naționale românești, și anume cincinalul 1971—1975 care acordă o importanță majoră cercetării științifice, factor esențial în progresul țării noastre.

În cadrul Institutului Central de Cercetări Chimice sînt cuprinse activitățile tuturor institutelor și centrelor departamentale, precum și Institutul de Cercetări Chimice — ICECHIM.

Institutul Central de Cercetări Chimice include și unitățile de proiectare tehnologică, care în strînsă colaborare cu unitățile de cercetare furnizează documentația necesară programului de investiții. De asemenea sînt incluse și unele unități cu profil de producție de mic tonaj, cu o dotare de utilaje tehnologice cu posibilități de utilizare multiplă care permit după caz, aplicări rapide a unui mare număr de cercetări în condiții economice optime. La toate acestea se adaugă bazele experimentale de pilot ale uzinelor care cercetează transpunerea în producție a cercetărilor.

Direcțiile principale urmărite de cercetarea științifică au fost: valorificarea completă și superioară a resurselor țării, elaborarea unor procedee tehnologice pentru fabricarea de noi produse și aplicarea industrială a procedeelor respective, ameliorarea unor tehnologii industriale și diversificarea producției, precum și elaborarea unor metode de control a proceselor și produselor.

Aspect din cadrul Combinatului chimic — Slobozia.



Consecvenți aceloraşi scopuri, în perioada viitoare sînt prevăzute elaborarea de noi tehnologii şi introducerea în fabricaţie, ca urmare a cercetărilor întreprinse, a numeroase produse chimice, printre care polimeri, copolimeri, auxiliari pentru industria textilă şi pielărie, tipuri noi de lacuri şi vopsele, răşini, noi sortimente de anvelope, intermediari pentru pielea sintetică, tipuri noi de insecticide, medicamente de sinteză şi din plante medicinale etc.

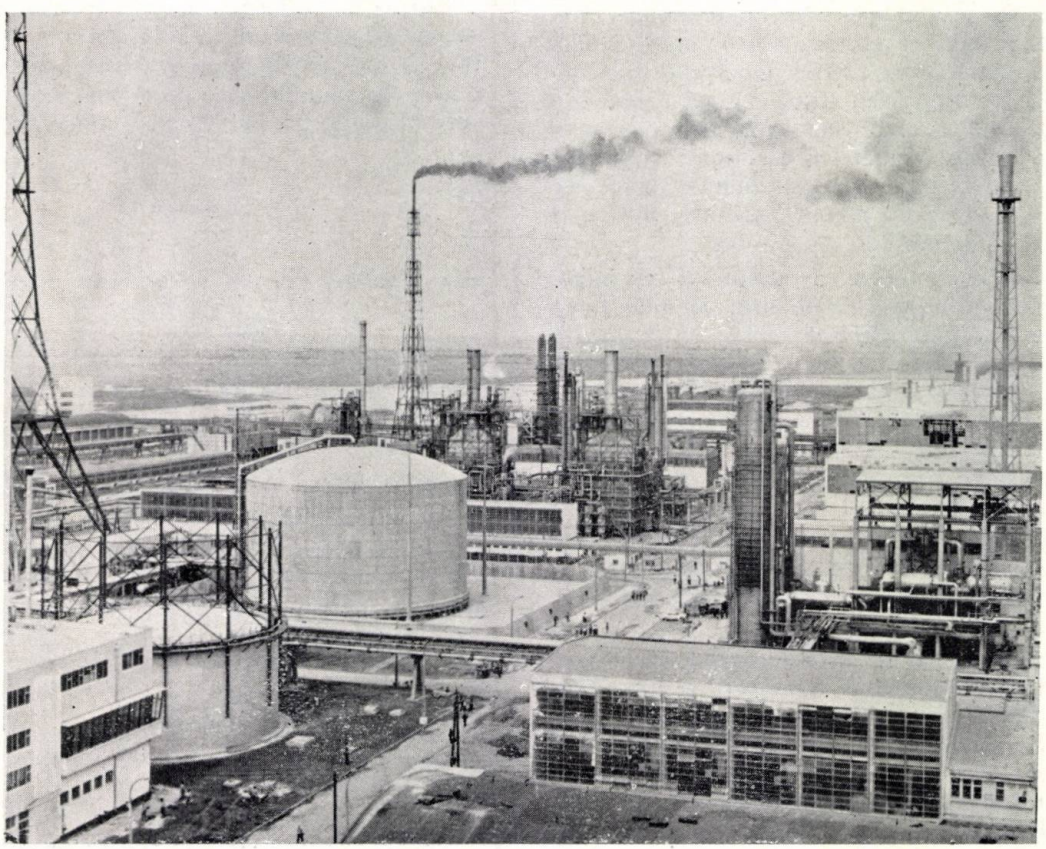
Din procesele a căror cercetare este terminată, urmează ca în anul 1974 să fie valorificate 120 de teme, care vizează, între altele, construcţia a 28 de instalaţii noi, precum şi perfecţionarea unor tehnologii existente.

Experienţa acumulată de cercetătorii ştiinţifici din diversele domenii ale chimiei, capabili astăzi a da asistenţă tehnică necesară industriei şi a participa activ la punerile în funcţiune a noilor instalaţii industriale, constituie chezăşia că obiectivele propuse de industria noastră chimică, în acest cincinal şi în perioada viitoare, vor fi realizate.

★

De aproape un deceniu trăim perioada cea mai fertilă în înnoiri şi realizări din toţi anii construirii socialismului în ţara noastră. Larga deschidere spre viitor, spiritul cutezător şi realist, promovate de Congresul al IX-lea şi al X-lea al partidului au avut o profundă rezonanţă în viaţa socială a ţării, dinamizînd creaţia maselor pentru îmbogăţirea patrimoniului material şi spiritual al ţării. Iată de ce sărbătorirea eliberării patriei noastre de sub dominaţia fascistă cuprinde, în acest an, nu numai caracterul festiv de trei decenii, ci şi importanţa celui de-al XI-lea Congres al P.C.R.; de aceea, rezultatele obţinute de munca plină de avînt a întregului popor, în care lucrătorii industriei chimice reprezintă un detaşament de nădejde, depăşesc în importanţă şi grandoare tot ce s-a realizat în fiecare an cu ocazia acestei date istorice. Acest fapt demonstrează, în mod evident, felul în care fiecare colectiv, fiecare unitate, a înţeles să răspundă chemării lansate de conducerea Partidului Comunist Român, pentru înfăptuirea societăţii socialiste multilateral dezvoltate. Rezultatele obţinute ne îndreptăţesc să apreciem că sarcinile complexe ce ne stau în faţă în acest an, cît şi în viitor, vor fi îndeplinite cu succes, astfel ca la sfîrşitul acestui cincinal, în economia ţării, industria chimică să constituie o bază solidă pentru un program vast de dezvoltare în perspectivă.

Combinatul de îngrăşăminte chimice Turnu Măgurele — vedere generală.



P. Ioan

Creșterea productivității muncii în industria chimică

În opera de desăvîrșire a construcției socialiste, partidul și statul nostru acordă o atenție deosebită obținerii producției cu cheltuieli de muncă vie și materializată cît mai reduse. Realizarea acestui obiectiv este înlesnită de schimbările radicale social-economice petrecute în România în anii socialismului, de creșterea gradului de complexitate a economiei naționale, de posibilitățile mai mari de dezvoltare a forțelor de producție pe care le are economia noastră.

Introducerea pe scară largă în producție a celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii, perfecționarea legăturilor economice între întreprinderile industriale pe calea adîncirii specializării și a lărgirii cooperării dintre ele, utilizarea mai rațională a resurselor economice naționale, ridicarea nivelului de pregătire profesională a cadrelor — toate acestea au contribuit la creșterea eficienței economice a activității de producție, concretizată, între altele, în sporirea permanentă a productivității muncii, reducerea prețului de cost al producției, creșterea eficienței fondurilor fixe etc.

Ritmul rapid de dezvoltare a industriei a determinat schimbări profunde în structura economiei țării, oglindite, mai ales, în mărirea complexității economiei în ansamblu. S-au produs modificări substanțiale în profilul industriei, locul central ocupîndu-l ramurile de bază ale industriei grele, de care depind înzestrarea tuturor sectoarelor economiei naționale, asigurarea neîntreruptă a progresului tehnic; de asemenea s-a accentuat procesul de diversificare a ramurilor și subramurilor.

Ținînd seama de faptul că munca vie reprezintă izvorul oricărei economii de muncă, că micșorarea cheltuielilor de muncă vie în ramurile producătoare de mijloace de producție se manifestă, în ultimă instanță, ca reducere a cheltuielilor de muncă materializate în ramurile care folosesc aceste mijloace de producție, rezultă însemnătatea indicatorului productivității muncii vii pe ramură pentru ilustrarea economisirii muncii sociale.

În Republica Socialistă România, productivitatea muncii înregistrează, în toate ramurile industriale, o creștere continuă și în ritmuri înalte, proprii orînduirii socialiste.

Referindu-ne la faptul că România a ales calea unei valorificări intensive și superioare a resurselor sale naturale, ne referim, în primul rînd, la rolul preponderent al industriei chimice și la calitatea acesteia, de a facilita progresul tehnic al celorlalte ramuri industriale prin materiale sintetice pe care le realizează și care au o înaltă valoare de utilizare în ceea ce privește diversificarea bazei de materii prime și materiale pentru toate ramurile industriei și chimizarea agriculturii. Aceasta a determinat, ca și pe plan mondial de altfel, o evoluție într-un ritm superior, comparativ cu celelalte ramuri industriale.

Volumul producției globale prevăzut a se realiza în cursul acestui an este de peste două ori mai mare decît cel din anul 1970.

Promovarea și extinderea în ritm accelerat a tehnicii înaintate, perfecționarea continuă a organizării producției și a muncii, precum și ridicarea nivelului calificării cadrelor, au contribuit la creșterea în anul 1973, a productivității muncii pe un salariat în activitatea industrială, de peste 11 ori, față de 1950, și cu 34,7% față de 1970. În anul 1973, sporul de producție obținut pe seama creșterii productivității muncii a fost de 63,7%.

Creșterea productivității muncii cu 14,6% în anul 1974, în raport cu anul 1973, înregistrează una din cele mai ridicate dinamici, comparativ cu alte ramuri industriale.

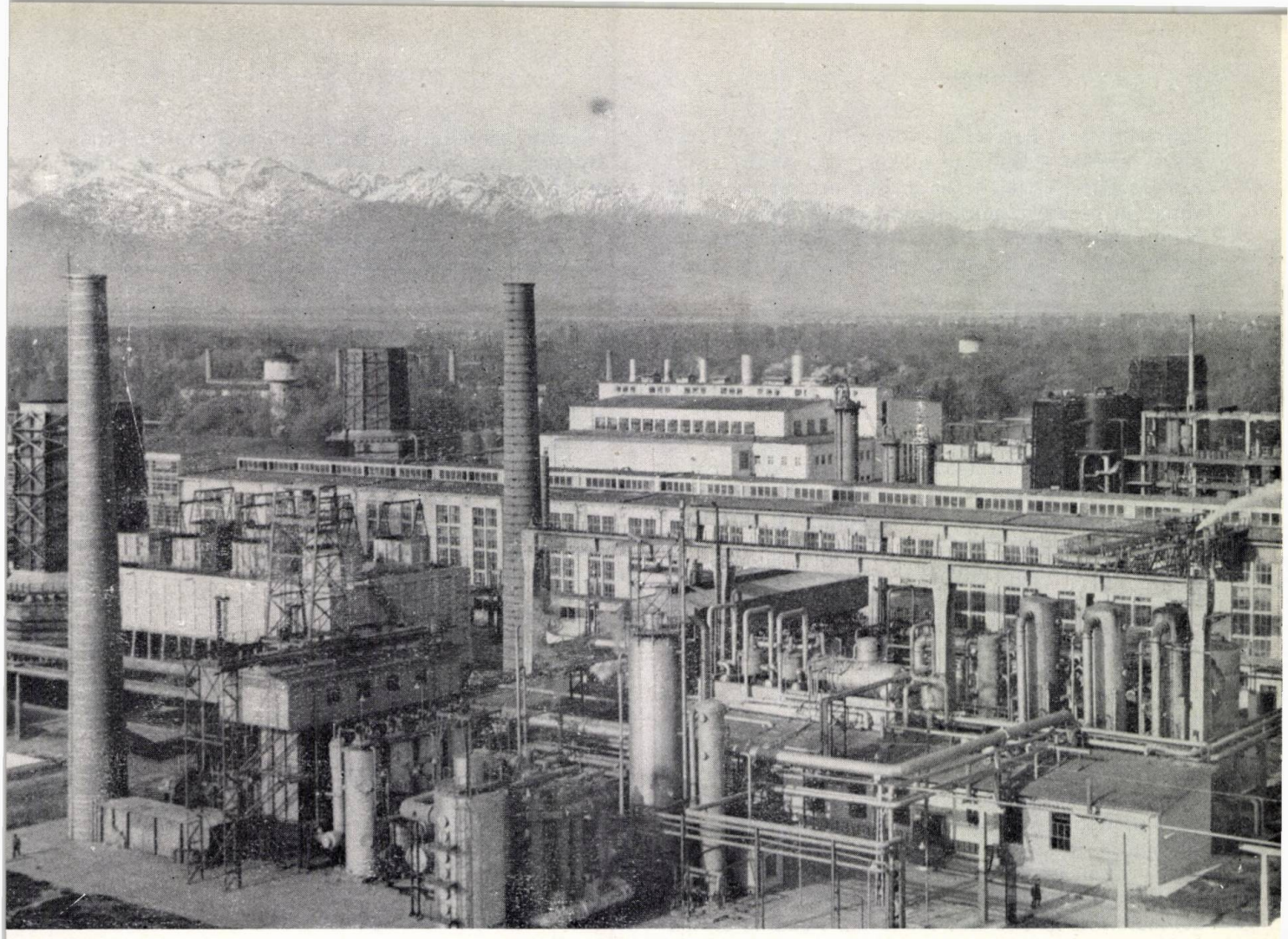
În tabela 1 este sintetizată dinamica unor indicatori economici principali ai activității din industria chimică.

Datele din tabelă arată, în primul rînd, că, pe seama creșterii productivității muncii, industria chimică a obținut an de an sporuri importante de producție. În anul 1970, de exemplu, 78,6% din întregul spor al producției industriale obținute în acel an față

Tabela 1

1965 = 100

	1970	1974	1975	1980
Producția globală	258	538,5	629,5	1168
Număr mediu scriptic pe total personal	133,8	183,6	190,1	224,4
din care:				
— muncitori	134,0	196,5	205,7	242,3
Productivitatea muncii:				
— pe un salariat	193,0	295,0	331,0	520,0
— pe un muncitor	204,0	291,0	325,0	512,0
Sporul de producție obținut pe seama creșterii productivității muncii	78,6	81,0	83,0	88,4
Număr de persoane ce ar fi trebuit angajate suplimentar în condițiile productivității muncii anului 1965 (în mii persoane)	97,6	287,5	344,6	740,0



Combinatul chimic-Făgăraş — vedere generală.

de 1965 s-a realizat pe seama creşterii productivităţii muncii.

De asemenea, a rezultat o economie importantă de muncă vie, care, în anul 1970, a reprezentat 97 600 persoane, iar în 1974 reprezintă 287 500 persoane, în condiţiile productivităţii muncii obţinute în 1965.

Aceste rezultate deosebite au fost posibile datorită apariţiei unor noi subramuri în cadrul industriei chimice, cum ar fi: materiale plastice şi răşini sintetice, cauciuc sintetic, fire şi fibre sintetice, îngrăşăminte chimice complexe care au o productivitate a muncii mai ridicată.

Proporţiile şi ritmul de creştere a productivităţii muncii în principalele subramuri ale industriei chimice dau o imagine concludentă asupra rolului jucat de subramurile moderne în sporul de producţie obţinut pe seama productivităţii muncii.

Rezultatele deosebite obţinute în toate subramurile în domeniul productivităţii muncii sînt rezultatul progreselor calitative înregistrate în extinderea şi perfecţionarea bazei tehnice şi a organizării producţiei, sporirea gradului de înzestrare energetică a muncii şi ridicarea calificării profesionale a muncitorilor, inginerilor şi tehnicienilor.

Cu toate acestea, la unele instalaţii din industria chimică, a căror dezvoltare are ca bază folosirea unor tehnologii şi instalaţii moderne, nivelul productivităţii muncii a rămas în urma celui realizat în ţările cu industrie dezvoltată. Această rămînere în urmă se datoreşte, pe de o parte, faptului că la unele instalaţii noi intrate în producţie nu s-au realizat, în termenul prevăzut, capacităţile de producţie proiectate, iar pe de altă parte, datorită folosirii unui număr mai mare de persoane pe instalaţii şi în activitatea de întreţinere şi reparaţii.

Între timp, însă acţiunea de organizare a producţiei şi a muncii pe baze ştiinţifice a scos în evidenţă rezervele existente în folosirea capacităţilor de producţie şi a forţei de muncă, rezerve care duc la o îmbunătăţire a nivelului productivităţii muncii în industria chimică şi la apropierea ei de cea realizată în ţările cu o industrie chimică dezvoltată.

Perfecţionarea tehnicii şi tehnologiei de producţie a constituit linia directoare care a stat la baza dezvoltării industriei chimice, datorită căreia, prin fondurile de investiţii alocate, care au crescut an de an, au fost construite, pînă astăzi, 564 întreprinderi şi secţii noi.

Înfăptuirea programului de investiţii în chimie este condiţionată, datorită specificului acestei industrii, de procedeul tehnologic ales, de capacitatea şi de nivelul tehnic al instalaţiilor, care determină de la început rezultatele tehnice şi economice, de modul de organizare a producţiei şi a muncii, în esenţă de eficienţa investiţiei.

Treaptă superioară a dezvoltării tehnicii producţiei mecanizate, automatizarea proceselor de producţie constituie una din direcţiile principale ale progresului tehnic.

Referindu-ne la importanţa excepţională a creşterii productivităţii muncii pentru avîntul întregii economii

naționale, la Congresul al X-lea al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu sublinia că, pentru realizarea acestei sarcini de bază, este necesar ca „și în viitor, în fiecare ramură industrială să se ia măsuri pentru introducerea tehnicii și tehnologiei avansate, pentru extinderea automatizării și mecanizării proceselor de producție..."

În analiza eficienței economice a automatizării proceselor de producție, criteriul principal, general de eficiență economică, care le presupune pe toate celelalte, îl constituie, însă, economisirea muncii sociale, creșterea productivității muncii.

Eficiența economică a automatizării proceselor de producție decurge nemijlocit din cerința obiectivă a economisirii muncii sociale, realizarea de maximum de efect economic cu minimum de cheltuieli materiale și forță de muncă. Economia de muncă și ușurarea ei prin automatizare reprezintă cel mai evident efect. În general, rezultatele obținute pînă în prezent arată că, prin automatizarea proceselor de producție, productivitatea muncii crește în medie de 2—5 ori, iar în unele cazuri, pînă la 10 ori.

În industria chimică, spre exemplu, o dată cu respectarea riguroasă a cerințelor procesului tehnologic, automatizarea determină mărirea randamentului instalațiilor și reducerea sensibilă a consumurilor de materie primă, combustibil și energie electrică, ridicarea calității producției și îmbunătățirea condițiilor de muncă prin desființarea posturilor de lucru în mediu vătămător; caracterul proceselor tehnologice proprii industriei chimice moderne permite aplicarea automatizării în cele mai multe din ramurile acestei industrii.

Într-adevăr, realizarea unităților noi cu utilaje perfecționate, la nivelul tehnicii moderne, a introducerii procedeelor tehnologice noi, a mecanizării și automatizării majorității operațiilor în procesele de producție, au influențat direct creșterea productivității muncii, pe lîngă reducerea cheltuielilor de producție și scăderea investiției specifice. Cele cîteva exemple redate în tabelele 2, 3, 4 și 5 concretizează cele afirmate. Trecerea la fabricarea amoniacului în linii de 300 000 t/an este redată în tabela 2.

Fabricarea acidului sulfuric în linii de 200 000 t/an capacitate, folosind prăjirea piritelor în pat fluidizat și recuperarea energiei sub formă de abur, cu un înalt grad de automatizare și mecanizare (tabela 3).

Construirea și dezvoltarea producției de superfosfat concentrat care conține 2,5—3 ori mai mult P_2O_5 asimilabil decît superfosfatul simplu, pe lîngă multe alte avantaje, prezintă și o creștere substanțială a productivității muncii (tabela 4).

Înlocuirea procedeului de fabricare a acrilonitrilului din acetilenă — acid cianhidric cu procedeul propilenă — amoniac, pe lîngă reducerea prețului de cost și a investiției specifice, a dus și la o creștere masivă a productivității muncii (tabela 5).

Exemple pot fi date mult mai multe, dacă ne-am referi la instalațiile de PVC, sodă caustică, polietilenă, îngrășăminte complexe și altele.

Un factor hotărîtor și o mare rezervă de creștere a productivității muncii în industria chimică o constituie dezvoltarea cu prioritate a acelor subramuri ale industriei chimice care prezintă o prelucrare cît mai avansată, respectiv o valorificare cît mai superioară a materiilor prime folosite.

Tabela 2

	Capacitate, t/an	Productivitatea muncii, în t pe un salariat/an
— Combinatul de îngrășăminte chimice — Turnu Măgurele	2 × 100 000	925
— Combinatul chimic — Craiova	2 × 150 000	1 673
— Combinatul de îngrășăminte chimice — Tîrgu Mureș	1 × 300 000	2 480

Tabela 3

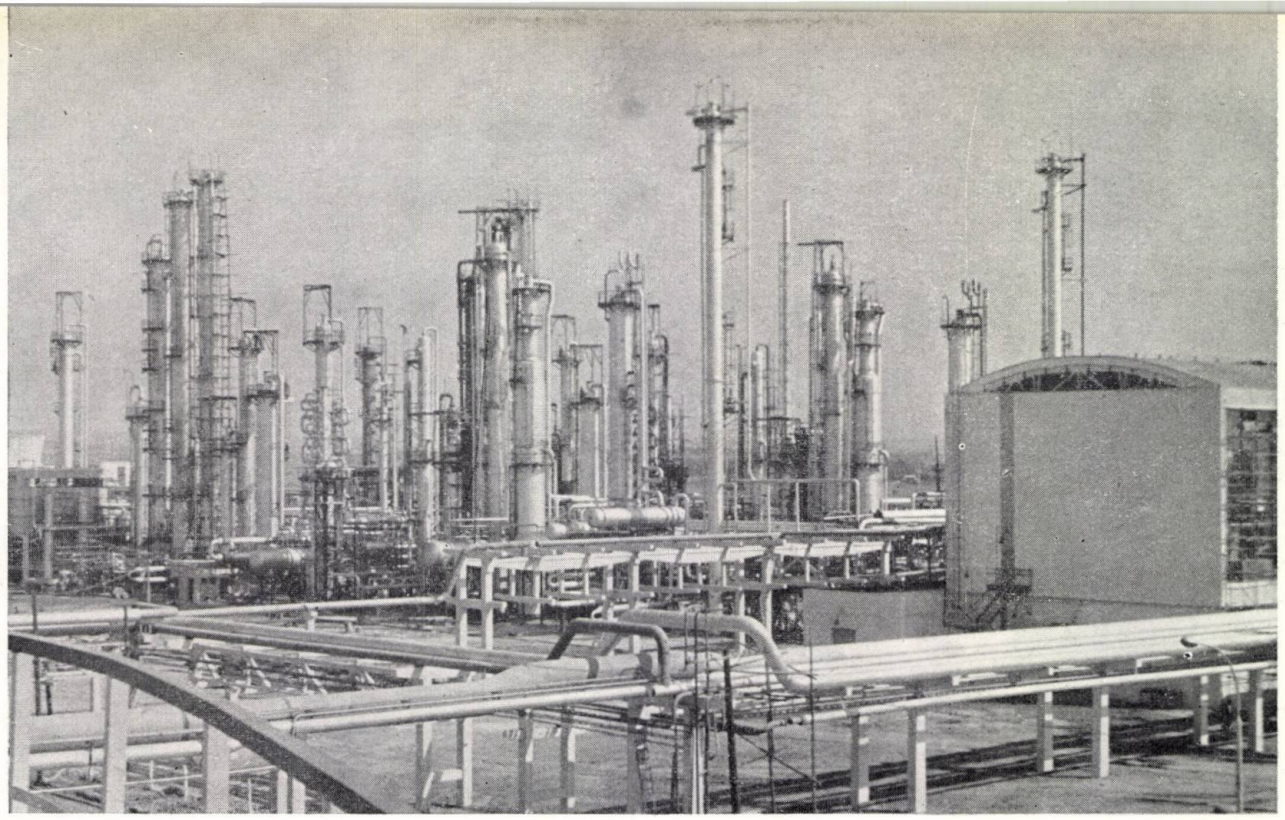
Instalațiile	Capacitate, t/an	Productivitatea muncii, în t pe un salariat/an
Combinatul de îngrășăminte chimice — Năvodari		
— linia I	50 000	739
— linia II	100 000	1 338
— linia III	200 000	2 326

Tabela 4

Sortimentul	Capacitate, t/an	Productivitatea muncii, în t pe un salariat/an
Superfosfat 18% *exprimat în* 100% P_2O_5		
— Combinatul de îngrășăminte chimice — Năvodari	45 000	350
— Combinatul de îngrășăminte chimice — Valea Călugărească	28 000	310
Superfosfat 47%		
— Combinatul de îngrășăminte chimice — Năvodari	153 200	740
— Combinatul de îngrășăminte chimice — Valea Călugărească	64 500	785

Tabela 5

Instalația	Capacitate, t/an	Productivitatea muncii, în t pe un salariat/an
Acrilonitril		
— Combinatul de fibre sintetice — Săvinești	4 700	36,3
— Combinatul petrochimic — Pitești	20 000	196



Combinatul chimic-Craiova — vedere parțială.

De altfel, o caracteristică esențială a industriei chimice, în actualul cincinal în special, o constituie îmbunătățirea calitativă a structurii producției prin lărgirea nomenclatorului produselor și prin introducerea în circuitul economic a unor sortimente cu un grad superior de prelucrare, ce înmagazinează o cantitate sporită de muncă complexă de înaltă calificare. În acest scop, eforturile de dezvoltare sînt îndreptate, în special, spre ramurile noi cu eficiență economică ridicată, cum sînt, de pildă, industria de fire și fibre sintetice, prelucrarea materialelor plastice, prelucrarea cauciucului, produse de sinteză și mic tonaj.

Concentrarea și specializarea producției constituie, de asemenea, unul dintre factorii determinanți ai creșterii productivității muncii, respectiv a reducerii cantității de muncă pe unitatea de produs.

Procesul de comasare a întreprinderilor, de concentrare, profilare și specializare în producție s-a desfășurat pe un front larg. Scopul final urmărit a fost crearea de unități industriale rentabile, capabile să folosească din plin avantajele oferite de marea producție modernă. În aceste condiții, concomitent cu procesul de modernizare a producției, s-a acționat pe linia profilării întreprinderilor și secțiilor noi.

Concentrarea și specializarea au contribuit în mare măsură la creșterea producției și productivității muncii. Concentrarea producției a înregistrat o dinamică ascendentă, după cum reiese de altfel și din tabela 6.

Tabela 6

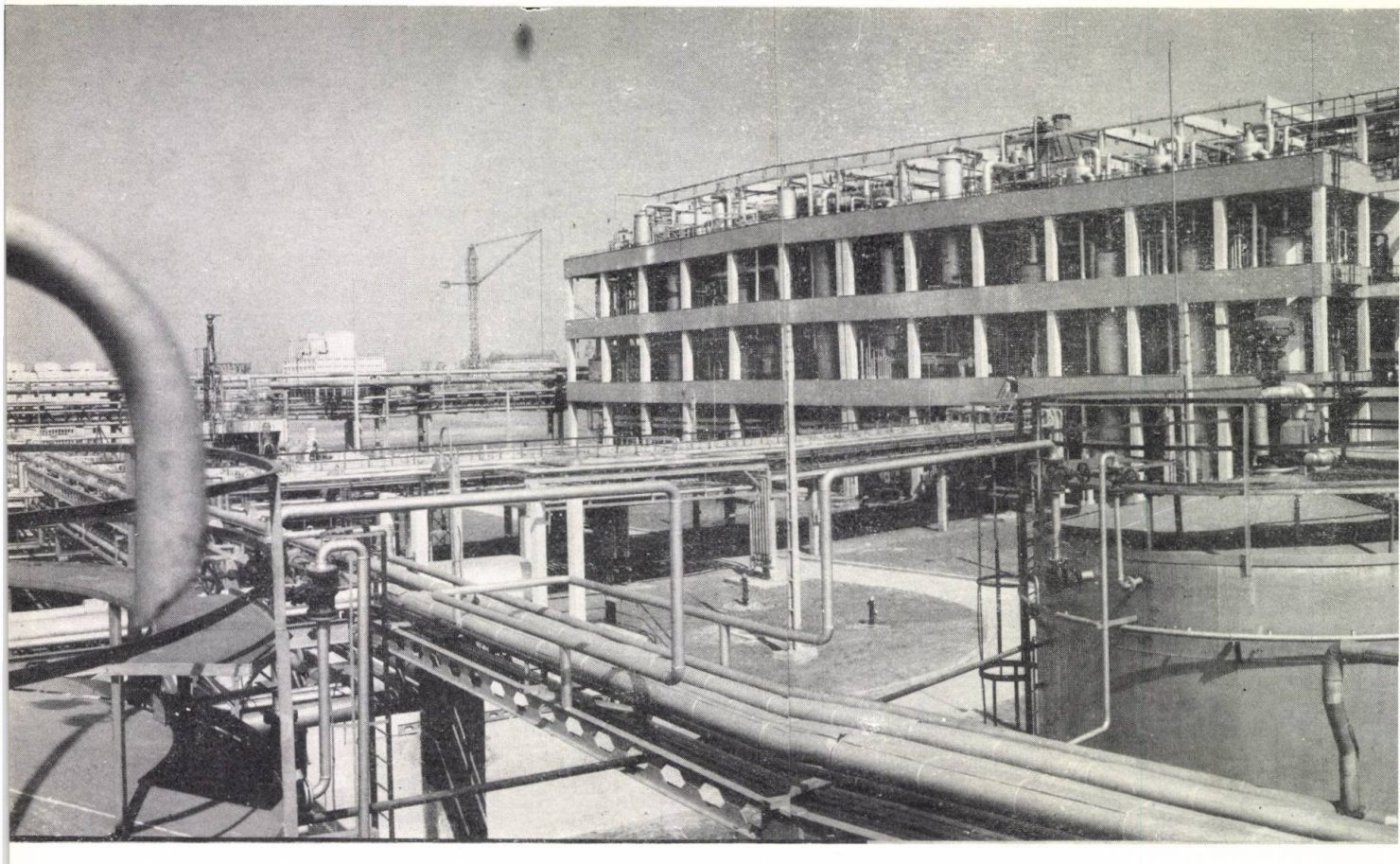
Producția globală pe ani	1960	1970	1974
— pînă la 100 mil.	41	7	6
— 100—500 mil.	13	22	15
— 500—1000 mil.	2	14	14
— peste 1000 mil.	—	7	17

În comparație cu anul 1960, numărul întreprinderilor cu o producție de pînă la 100 mil. scade în 1974 cu circa 85%, mărindu-se, în schimb, de 7 ori numărul celor cu producție între 500—1000 mil. lei, și apărînd în schimb un număr de 17 combinate cu o producție de peste 1 miliard, ceea ce nu a existat în anul 1960.

Deși în decursul anilor majoritatea unităților chimice s-au dezvoltat, obținînd însemnate creșteri de producție, numărul de muncitori s-a menținut sau a crescut într-un ritm lent, sporul de producție obținîndu-se, în cea mai mare parte, pe seama creșterii productivității muncii. Această concentrare a forțelor de producție în unități mari, bine închegate din punct de vedere tehnologic și organizatoric, permite realizarea unor indicatori de producție și productivitate sporită.

În condițiile înzestrării industriei chimice cu tehnica modernă, asigurarea creșterii productivității muncii este condiționată și de organizarea și folosirea mai bună a forței de muncă și a timpului de lucru. În acest domeniu, se urmărește îmbunătățirea structurii muncitorilor, în ceea ce privește muncitorii de bază și auxiliari, a repartizării muncitorilor auxiliari pe diferite activități, creșterii numărului de muncitori calificați în raport cu cei necalificați, reducerea proporției muncitorilor auxiliari și a personalului tehnico-administrativ în favoarea muncitorilor de bază, îmbunătățirea gradului de ocupare a muncitorilor și punerea în evidență a pierderilor de timp în cursul unei zile de muncă.

Programul de măsuri stabilit de Conferința Națională a P.C.R. privind îmbunătățirea organizării planificării și conducerii activității economice a prevăzut sporirea productivității muncii pe baza perfecționării și modernizării proceselor de producție, a organizării științifice a producției și a muncii, a creșterii calificării și specializării cadrelor, a utilizării complete a timpului de lucru, a raționalizării consumului de muncă în fiecare unitate.



Combinatul petrochimic-Brazi — vedere parțială.

Pentru înfăptuirea acestui program de măsuri, activitatea de organizare și normare a muncii își lărgește considerabil sfera de acțiune, în paralel cu un conținut calitativ superior celui anterior. Unitățile au sarcina să elaboreze și să aplice norme de muncă la toate locurile de muncă din întreprindere.

La elaborarea normelor de muncă sînt folosite metodele și tehnicile studiului muncii, obținîndu-se procese de muncă rațional organizate, asigurarea unor condiții optime de organizare și deservire a locurilor de muncă, stabilirea timpului real necesar pentru executarea lucrărilor, exprimat în norme fundamentate științific.

Îmbunătățirea normelor de muncă practicate și elaborarea normelor noi de muncă au dus la evidențierea cauzelor care determină consumuri de muncă neraționale sau inutile, a căror înlăturare duce la creșteri concrete ale productivității muncii și la folosirea mai bună a capacităților de producție.

Posibilitatea îndeplinirii, în anul 1974, a unei producții valorice, în industria chimică, cu 538% mai mare decît cea realizată în anul 1965, cu o creștere de numai 82% a numărului mediu de salariați, se datorează atît normelor de personal existente (în trimestrul al IV-lea 1973, 79,5% din volumul de muncă în regie s-a lucrat după norme de muncă și 17,5% a fost extinderea muncii în acord), cît și a aplicării unor normative unificate globale de personal TESA, a normativelor de proporții (număr TESA față de total personal, număr de muncitori indirecți productivi și de deservire generală față de muncitori direcți productivi), normative de maiștri, tehnologi, mecanici, energeticieni.

Întrucît cointeresarea materială în muncă este una din căile de creștere a productivității muncii, începînd din anul 1973 în unitățile industriei chimice se desfășoară o acțiune susținută de introducere a acordului global.

La finele anului 1973, această formă de retribuție a înregistrat o extindere de 9,9%, dovedindu-se mobilizatoare și eficientă, și realizîndu-se sporuri de producție peste cea planificată (Combinatul chimic — Rîmnicu Vîlcea, Combinatul chimic — Tîrnăveni, Combinatul chimic — Făgăraș).

Pînă la sfîrșitul anului 1974, se prevede o extindere a muncii în acord de 30%, din care 25% în acord global (cu preponderență la instalațiile tehnologice), care, împreună cu îmbunătățirea sistematică a normelor de muncă existente și stabilirea normelor de muncă la noile instalații ce se pun în funcțiune, vor duce la realizarea sarcinilor crescute de producție și productivitate a muncii în anul în curs, creîndu-se premisele asigurării îndeplinirii indicatorilor de plan pe anul 1975.

Cei peste 25 de ani de activitate planificată a țării noastre, care au îmbogățit poporul nostru cu o vastă experiență metodologică, i-au permis trecerea în acest început de deceniu, la elaborarea unor prognoze privind evoluția economică și socială a României în cursul următoarelor decenii.

Plecînd de la aceste premise și avînd ca bază studiile de prognoză efectuate, se preconizează că în cadrul modernizării structurii industriei la nivelul anului 1990, industria chimică și industria constructoare de mașini vor atinge 55—60% din totalul producției industriale.

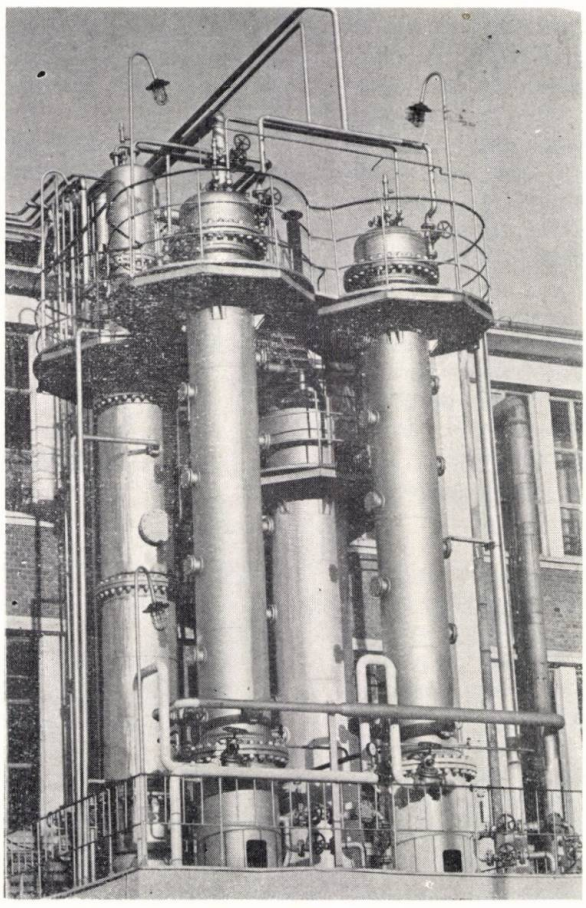
În cadrul acestei dezvoltări de anvergură, industria noastră chimică va continua să realizeze un ritm de

dezvoltare mai rapid decît celelalte ramuri industriale.

Promovarea extinderii progresului tehnic în acele subramuri ale industriei chimice care înmagazinează o cantitate sporită de muncă complexă de înaltă calificare, respectiv o eficiență economică ridicată, va duce, în anul 1980, la obținerea unei productivități a muncii mai mari cu peste 57% față de 1975, în condițiile unei creșteri, pentru aceeași perioadă, a numărului de lucrători, cu numai 18%. Sporul de producție ce se va obține pe seama creșterii productivității muncii va fi de peste 88,0%.

Participarea fiecărei unități din cadrul industriei chimice în circuitul economic cu toate resursele și rezervele ei, creșterea gradului de pregătire a forței de muncă, fundamentarea științifică și mărirea operativității în adaptarea și aplicarea deciziilor economice, ridicarea gradului de adaptabilitate a întreprinderilor la cerințele producției și consumului, creșterea rolului stimulator al pîrghiilor economice, perfecționarea legăturilor dintre întreprinderi sînt tot atîția factori care, concomitent cu creșterea eficienței economice a acestora, vor duce și la creșterea productivității muncii.

Rezultatele obținute în mărirea productivității muncii constituie o expresie elocventă a faptului că economia noastră se dezvoltă pe bazele tehnicii moderne, în stare să permită obținerea producției cu cheltuieli de muncă vie și materializată cît mai reduse. Creșterea, în continuare, a productivității muncii devine, astfel, un obiectiv de bază pentru dezvoltarea pe mai departe în ritm înalt a economiei noastre, iar în cadrul acesteia și a industriei chimice, pentru crearea unor condiții tot mai bune, necesare ridicării nivelului de trai al tuturor celor ce muncesc.



Aspect de la întreprinderea de coloranți „Colorom"

Em. A. Bratu

DEZVOLTAREA ÎNVĂŢĂMÎNTULUI SUPERIOR

La sfîrşitul anului 1973, România a găzduit, la Bucureşti, „A doua conferinţă a miniştrilor educaţiei din statele europene membre UNESCO". Timp de opt zile, 200 de miniştri, delegaţi, experţi şi reprezentanţi ai învăţămîntului, educaţiei, ştiinţei şi cercetării din 25 de ţări europene, S.U.A., Canada şi Vatican au dezbătut problemele principale ale învăţămîntului superior.

S-au recunoscut, şi cu această ocazie, atît însemnătatea, cît şi vastele responsabilităţi ale învăţămîntului pentru progresul şi prosperitatea fiecărei ţări şi a întregii omeniri, pentru crearea unei lumi mai bune, pentru pace.

Fiecare ţară dornică să servească aceste ţeluri nobile şi să se menţină în competiţia internaţională caută, în mod asiduu, căi şi mijloace pentru dezvoltarea şi perfecţionarea învăţămîntului.

Punctul de vedere al României a fost prezentat prin cuvîntul de prestigiu al conducătorului statului, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, în discursul pronunţat la solemnitatea de deschidere a Conferinţei:

„Pornind de la rolul uriaş pe care şcoala îl are în epoca noastră în mersul înainte al societăţii, în înflorirea civilizaţiei umane, guvernul român a depus eforturi susţinute pentru dezvoltarea largă a instrucţiei publice, pentru pregătirea la un înalt nivel ştiinţific al întregului tineret. Este elocvent în acest sens faptul că România a generalizat învăţămîntul de zece ani, a dezvoltat larg reţeaua universitară, asigurîndu-şi nevoile de cadre pentru toate domeniile şi pregătind, în acelaşi timp, un mare număr de studenţi străini, îndeosebi din ţările în curs de dezvoltare. Facem totul ca învăţămîntul superior să evolueze în pas cu marile descoperiri ale cunoaşterii contemporane, legîndu-se în acelaşi timp, în mod organic de cerinţele vieţii materiale şi spirituale ale societăţii, pentru a putea permite absolvenţilor să-şi valorifice cît mai eficient cunoştinţele, să-şi afirme plenar personalitatea în sfera vieţii sociale".

În România şcoala a fost dintotdeauna preţuită şi respectată. În tot secolul trecut şi pînă în anul 1944, şcoala românească a urmat o evoluţie ascendentă, ajungînd la un învăţămînt raţional constituit, bine organizat, cu mulţi profesori de mare prestigiu: cărturari, patrioţi, oameni de cultură, de ştiinţă, ingineri care au făcut, prin activitatea lor didactică, să strălucească învăţămîntul nostru secundar şi superior. Şi în chimie am avut şcoli cu renume şi profesori iluştri. Majoritatea cadrelor de înaltă calificare din toate domeniile de activitate culturală şi economică provenea din universităţile româneşti.

După eliberarea ţării (1944), panta ascendentă a învăţămîntului de toate gradele a crescut vertiginos, ca efect al următoarelor cauze principale:

— presiunea marilor schimbări sociale şi a politicii partidului;

— presiunea avalanşei de informaţii, generată de revoluţia ştiinţifică şi tehnică, în creştere accelerată;

— presiunea producţiei prin nevoia de cadre din ce în ce mai multe şi mai bine calificate, de tehnologii superioare, de producţie ştiinţifică şi tehnică autohtonă (cărţi, cercetări, proiecte);

— presiunea studenţilor, cu capacitate crescîndă de abstractizare;

— presiunea competiţiei internaţionale;

— presiunea viitorului.

Dezvoltarea învăţămîntului, după anul 1944, s-a produs pe două căi:

— o dezvoltare evolutivă, prin acumulări cantitative, generate de acţiunea continuă a cauzelor menţionate mai sus şi

— o dezvoltare în salturi calitative, rezultate din documente de partid şi legiferări ale statului, directive ale congreselor P.C.R., hotărîri ale plenarelor C.C. al P.C.R.

Se menţionează cîteva dintre aceste momente nodale ale dezvoltării învăţămîntului:

— Legea reformei învăţămîntului (1948).

— Directivele Congresului al IX-lea al P.C.R. (iulie 1965).

— Conferinţa Naţională a P.C.R. din decembrie 1967.

— Hotărîrea Plenarei C.C. al P.C.R. din aprilie 1968.

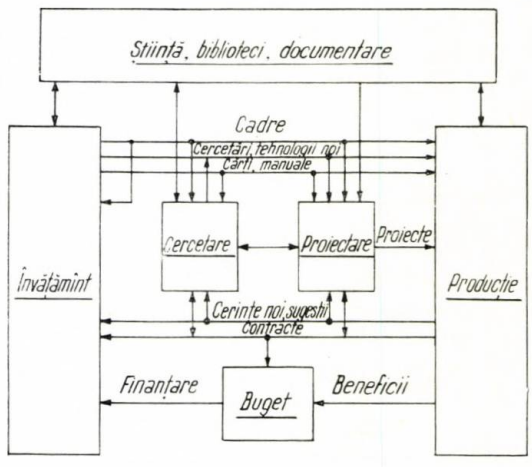


Fig. 1

— Legea nr. 11/1968 privind învățămîntul în Republica Socialistă România.

— Directivele Congresului al X-lea al P.C.R. din august 1969.

— Hotărîrea Plenarei C.C. al P.C.R. din februarie 1971.

— Ședința Consiliului învățămîntului superior din iulie 1971.

— Plenara C.C. al P.C.R. din noiembrie 1971.

— Conferința Națională a P.C.R. din iulie 1972.

— Hotărîrea Plenarei C.C. al P.C.R. din iunie 1973.

Se va încerca să se desprindă principalele direcții generale de progres datorate acestor directive ale partidului și legiferări ale statului.

a. Una dintre contribuțiile esențiale ale reformei din anul 1948 a fost *democratizarea învățămîntului*, astfel încît fiecare copil sau tînăr să poată învăța orice dorește, pînă la nivelul limitat de posibilitățile sale intelectuale. Învățămîntul a devenit complet gratuit, inclusiv cărțile școlare; statul acordă un număr mare de burse și de locuri în cămine confortabile și garantează fiecărui absolvent un loc în producție, cu condiția acceptării de către absolvent a repartizării guvernamentale.

Ca urmare, populația școlară a crescut vertiginos: de la aproximativ 1,7 mil. în anul 1939 la 4 mil. în 1971; se prevede ca la sfîrșitul acestui cincinal aproape un sfert din populația țării să fie cuprinsă în una din formele de învățămînt, ceea ce ne situează la nivelul țărilor dezvoltate, cu vechi tradiții culturale. Numărul studenților a crescut, de asemenea, în mod impresionant: de la 26 500 în anul 1939, la 152 000 în 1971 și tinde către 200 000 la sfîrșitul cincinalului.

Numărul din ce în ce mai mare al elevilor și studenților, precum și noile cerințe ale economiei, au impus extinderea rețelei de școli și diversificarea structurii învățămîntului. Începînd din anul 1948, au fost înființate, pe lîngă cele existente, numeroase noi categorii de școli: licee de specialitate, învățămînt profesional, școli de specializare postliceală, școli medii tehnice, școli de maiștri, învățămînt de subingineri, institute pedagogice, multe în cele trei forme: învățămînt de zi, seral și fără frecvență.

Reforma învățămîntului din anul 1948 a avut și deficiențe importante: lipsa de prevedere în asigurarea cadrelor didactice necesare, insuficienta legare a școlii de bunele tradiții românești, desconsiderarea experienței internaționale avansate, ignorarea sau minimalizarea unor domenii moderne și importante (cibernetica, sociologia concretă, genetica, automatica, fizica modernă), neglijarea învățămîntului economic.

Prin „Legea nr. 11/1968 privind învățămîntul în Republica Socialistă România" precum și prin alte hotărîri și reglementări anterioare și ulterioare au fost înlăturate deficiențele legii din 1948 și au fost aduse alte îmbunătățiri importante: perfecționarea rețelei și structurii, îmbunătățiri de conținut ale planurilor și programelor, creșterea exigenței în numirea și promovarea personalului didactic, inițierea unor forme de învățămînt postuniversitar, reglementarea acordării titlurilor științifice.

Învățămîntul superior de chimie, care în anul 1944 era reprezentat prin Facultățile de chimie ale Universităților din Iași, București și Cluj și prin Facultățile de chimie industrială ale Institutelor politehnice din București și Iași, a fost completat cu Facultatea de chimie industrială a Institutului politehnic din Timișoara, cu Facultatea de chimie a Universității din Craiova cu Facultatea de prelucrare a Institutului de petrol, gaze și geologie din București (devenit de curînd Institutul de petrol, și gaze cu sediul la Ploiești) și cu Facultatea de industrii alimentare a Institutului politehnic-Galați.

În toate facultățile de chimie industrială a fost înființat, în anul 1968, învățămîntul (zi și seral) pentru pregătirea subinginerilor, extins în 1972 și la platformele marilor combinate chimice.

Cursuri de chimie sînt incluse în planurile de învățămînt ale majorității facultăților tehnice, agronomice și economice, ale facultăților de biologie și de medicină din țară.

Toate facultățile de chimie și chimie industrială au secții de specializare corespunzătoare principalelor științe chimice și marilor grupe de tehnologii chimice. Alături de această diversificare inerentă științei și tehnologiei chimice, există și acțiunea, în general îndreptățită, de lărgire a profilului absolvenților din învățămîntul superior, prin desființarea sau contopirea unor secții de specialitate. Așa, de exemplu, a fost desființată secția de „Tehnologia poligrafică" și a fost contopită secția de „Tehnologie electrochimică și coroziune" cu secția de „Tehnologia substanțelor anorganice" de la Institutul politehnic București. Ținînd seamă de domeniul vast al științelor chimice, de zecile de mii de tehnologii chimice și de implicațiile chimizării în toate sectoarele economiei, revizia nomenclatorului de specialități în învățămîntul chimic trebuie să se facă cu multă precauție și, în orice caz, fără dispersarea nucleelor de specialitate, cu greu constituite în secțiile facultăților.

b. Tot ca o consecință a democratizării învățămîntului și, totodată, ca mijloc pentru ridicarea nivelului general al cunoștințelor la cerințele actuale este ampla acțiune de prelungire a duratei învățămîntului obligatoriu: după generalizarea învățămîntului de cultură generală de opt ani și trecerea treptată la învățămîntul obligatoriu de zece ani, acum în curs de generalizare, se pregătește pasul următor, pentru învățămîntul obligatoriu de 12 ani.

În aceeași direcție, a extinderii duratei de învățămînt, trebuie considerat și principiul actual de *învățămînt permanent*, după care orice specialist își improspătează cunoștințele, se perfecționează, se readaptează sau se recalifică necontenit în tot cursul activității sale profesionale, prin studiu individual sau prin studiu dirijat și controlat.

Învățămîntul postuniversitar, inițiat încă din anul 1957 prin cursuri de specializare pentru medici, a fost transformat, ulterior, într-un vast program de cursuri de reciclare și de specializare. Pentru chimie, programul este fixat anual prin colaborarea Ministerului educației și învățămîntului cu Ministerul industriei chimice; sînt prevăzute cursuri de specializare în ramurile moderne ale științei chimice: cromatografie, electrochimie, coroziune, depoluare, materiale plastice, optimizare, numeroase tehnologii moderne ș.a.

Deşi învăţămîntul postuniversitar corespunde unor necesităţi reale, realizarea lui îşi caută încă modalităţi eficiente de organizare (selecţionarea participanţilor, durata, forma cu sau fără frecvenţă, verificarea cunoştinţelor, atestatul final).

c. În ultimii 30 de ani, *planurile de învăţămînt şi programele de curs* au fost analizate şi corectate, aproape în fiecare an, de către Consiliile profesorale ale facultăţilor şi Comisiile de specialişti ale Ministerului educaţiei şi învăţămîntului; în ultimii ani, Ministerul industriei chimice participă la întocmirea planurilor de învăţămînt.

Prin schimbări continue, planurile actuale sînt de nerecunoscut, în comparaţie cu planurile de acum 30 de ani: au fost perfecţionate şi modernizate cursurile fundamentale de matematică, fizică, chimie şi chimie fizică, au fost restructurate cursurile de cultură tehnică, generală, au fost introduse şi îmbunătăţite continuu cursurile de ştiinţe sociale şi de ştiinţe economice, au fost înfiinţate cursuri moderne (matematici speciale, calculatoare, electronică, automatizare, mecanisme de reacţie, catalizatori, reactoare chimice, optimizare), cursurile tehnologice, care acoperă acum toate sectoarele industriei chimice, şi-au schimbat forma descriptivă, devenind adevărate aplicaţii de chimie fizică şi de inginerie chimică.

Un progres însemnat în alcătuirea planurilor de învăţămînt a fost adoptarea cursurilor la alegere, prin care, în ultimele semestre ale facultăţii, se poate accentua iniţierea într-o specializare de actualitate.

O altă schimbare esenţială a fost apropierea între învăţămîntul chimic universitar şi învăţămîntul de chimie industrială politehnic. Colaborarea s-a concretizat deocamdată prin planuri comune de învăţămînt pentru primii doi ani de studii, prin accentuarea pregătirii tehnice la învăţămîntul chimic şi a pregătirii fundamentale de chimie pentru inginerii chimişti şi prin organizarea unor manifestaţii ştiinţifice comune, cum a fost simpozionul „Cercetarea chimică în slujba economiei naţionale" din mai 1974.

De curînd s-a înfiinţat, la Bucureşti, „Institutul de chimie" (în cadrul Institutului politehnic) cuprinzînd Facultatea de chimie şi Facultatea de inginerie chimică; Facultatea de chimie a Universităţii-Iaşi şi Facultatea de chimie industrială s-au unificat în Facultatea de inginerie chimică din Institutul politehnic-Iaşi.

Pentru învăţămîntul de subingineri au fost întocmite planuri care să corespundă atît duratei de studiu mai scurte, cît şi atribuţiilor subinginerilor în producţie. Aproximativ aceleaşi planuri sînt folosite şi pentru învăţămîntul seral de subingineri, inclusiv pentru subinginerii de la platformele combinatelor chimice. Aceste planuri sînt în continuă îmbunătăţire.

Există acum manuale, cursuri, culegeri de probleme şi îndrumare de laborator pentru marea majoritate a disciplinelor din planurile chimiştilor şi inginerilor chimişti, dar sînt încă multe lipsuri de materiale scrise pentru subingineri.

d. Activitatea de *cercetare ştiinţifică* a fost dintotdeauna practicată de către cadrele didactice din învăţămîntul superior, dar, în ultimele două decenii, ea a devenit o obligaţie de importanţă comparabilă cu activitatea didactică şi educativă.

Au fost întreprinse atît investigaţii cu caracter fundamental de chimie anorganică şi organică, de chimie fizică şi electrochimie, de structură a polimerilor, de inginerie chimică, cît şi cercetări tehnologice cu caracter aplicativ în toate sectoarele industriei chimice: medicamente, antidăunători, materiale plastice, coloranţi, inhibitori de coroziune, schimbători de ioni, îngrăşăminte chimice, catalizatori, depoluare, construcţie de utilaje, precum şi pentru industria de silicaţi şi materiale de construcţii; între cercetările aplicative sînt şi studiile referitoare la modelarea şi optimizarea proceselor şi reactoarelor chimice, furnizarea de date necesare proiectării. Activitatea de cercetare a catedrelor este în continuă creştere cantitativă şi calificativă, dar se resimte încă de frîna lipsurilor de materiale şi aparatură, de spaţiu şi de documentare.

Un fapt deosebit de îmbucurător este activitatea studenţilor în cercurile de cercetare ştiinţifică, în continuă evoluţie ascendentă de la înfiinţarea lor, cu 16 ani în urmă. Se remarcă interesul, competenţa şi maturitatea cu care studenţii buni din toţi anii de studiu, îndrumaţi de cadrele didactice, rezolvă temele propuse, a căror pondere aplicativă creşte necontenit. Un exemplu: la sesiunea din acest an a cercurilor ştiinţifice studenţeşti din I.P.B., au fost prezentate aproximativ 1000 de comunicări (din care 150 ale studenţilor Facultăţii de chimie industrială). Pe lîngă aportul substanţial — ştiinţific şi tehnic — al cercurilor ştiinţifice, ni se pare că este mai însemnat aportul lor formativ în direcţia dezvoltării creativităţii; este un prim stadiu al „învăţării prin cercetare" în care studentul este permanent preocupat de rezolvarea unei teme personale în toate etapele ei: începînd cu documentarea, trecînd prin imaginarea şi construirea aparaturii, experimentarea, calculul şi comentarea rezultatelor, pînă la redactarea şi prezentarea lucrării. Este o metodă eficace pentru formarea specialistului — creator.

Nu se poate încheia acest capitol, al cercetării ştiinţifice în învăţămînt, fără a aminti contribuţia originală a numeroaselor teze de doctorat, în specialităţi chimice, întocmite sub îndrumarea specialiştilor din învăţămînt.

e. Legătura învăţămîntului cu producţia a existat şi în trecut; era însă sporadică şi se baza mai mult pe relaţii personale. Acum — de patru ani — *„legătura învăţămînt — cercetare — producţie"* a devenit un principiu călăuzitor al activităţii învăţămîntului superior şi învăţămîntului mediu şi profesional.

Cunoaşterea realităţilor producţiei, educarea prin muncă, însuşirea unor abilităţi şi a unei profesiuni, dobîndirea respectului faţă de muncă, cîştigarea sentimentului de utilitate socială sînt, pentru studenţi, cîteva din roadele îndreptării atenţiei către producţie.

Ca urmare, studenţii lucrează acum mai mult în uzine, în institutele de cercetare şi de proiectare, în ateliere-şcoală, colaborează cu cadrele didactice în lucrările lor de cercetare şi la contractele cu unităţile productive, construiesc piese şi aparate, prepară substanţe de mic tonaj, execută proiecte cerute de producţie şi testări ale instalaţiilor industriale.

Cadrele didactice îndrumă studenţii în activitatea lor productivă, colaborează direct sau pe baza contractelor cu producţia.

Este important ca activitățile productive și cele didactice — ale studenților și personalului didactic — să se îmbine într-un sistem coerent, optimizat.

În schema din figura 1 sînt prezentate principalele conexiuni între învățămînt, cercetare, proiectare și — scopul final — producție, cu intenția de a ilustra coeziunea strînsă a acestei entități.

Dubla subordonare a facultăților față de Ministerul Educației și Învățămîntului și ministerele productive este deosebit de fructuoasă, deși, deocamdată, nu au fost exploatate toate posibilitățile.

f. *Cooperarea internațională* începe să dea roade și în învățămînt. Deși fiecare țară își caută sistemul său cel mai potrivit condițiilor proprii, dezbaterea problemelor învățămîntului este utilă tuturor țărilor.

„...în toate țările lumii, atît capitaliste, cît și socialiste, problemele învățămîntului fac obiectul unor studii și perfecționări continue. Noi avem datoria să ținem seama de experiența mondială și să folosim tot ce are ea mai bun și se potrivește condițiilor noastre", a spus tovarășul Nicolae Ceaușescu în cuvîntarea sa la Plenara C.C. al P.C.R., din februarie 1971.

Pînă acum, cooperarea internațională în domeniul învățămîntului a fost în faza de orientare, organizare și discuții, dar sînt speranțe îndreptățite pentru acțiuni importante în viitorul apropiat (schimb de cadre didactice și studenți, documentare, studii de sinteză).

Țara noastră activează intens și în această direcție:

— a obținut să se înființeze la București „Centrul european pentru învățămîntul superior";

— a găzduit „A 6-a conferință a miniștrilor învățămîntului superior din țările socialiste" (1971);

— a organizat, la București (în 1973), „A doua conferință a miniștrilor educației din țările europene membre ale UNESCO", la care, pe lîngă alte contribuții esențiale, delegația română a reușit să dovedească necesitatea întrunirilor periodice ale conferinței; propunerea a fost admisă și transmisă ca recomandare la UNESCO.

Se menționează cu această ocazie, existența la Paris a unui Birou UNESCO pentru colaborare internațională în cercetarea științifică.

Viitorul învățămîntului

Pentru învățămînt — ca una dintre cele mai dinamice activități — prognoza are caracter de urgență acută, justificată de următoarele considerații:

— evoluția în ritm accelerat a marilor probleme ale omenirii: creșterea populației, scăderea resurselor naturale materiale și energetice, poluarea, creșterea consumului, cu implicații directe asupra învățămîntului și, în special, asupra învățămîntului chimic;

— dezvoltarea rapidă a științei și tehnicii, cu apariția frecventă de noi domenii; răspunsul învățămîntului la aceste schimbări poate fi apreciat comparînd planurile de învățămînt și programele de curs actuale cu cele de acum 50 de ani și ținînd seamă că un progres, cel puțin egal, se va realiza în următorii 10 ani, adică în două generații universitare;

— necesitatea pentru învățămînt de a devansa viitorul: școala are datoria să-și pregătească elevii și studenții pentru viața și tehnica viitorilor 40—50 de ani.

Se poate spune, fără exagerare, că, pentru învățămînt, *viitorul devine prezent.*

Direcțiile de evoluție a învățămîntului pot fi clasificate în următoarele trei categorii:

1. *Direcțiile actuale de dezvoltare,* perfecționate și intensificate progresiv:

— Trecerea la învățămîntul obligatoriu de 12 ani.

— Intensificarea legăturii învățămîntului cu cercetarea și producția.

— Dezvoltarea „învățării prin cercetare", cu scopul principal de detectare și educare a creativității.

— Dezvoltarea studiului individual (autoînvățării) [1].

— Înmulțirea cursurilor la alegere, a cursurilor scurte, conferințelor cu subiecte în concordanță cu cerințele actuale și de viitor ale științei și tehnicii.

— Îmbunătățirea selectării candidaților la admiterea în facultăți, prin creșterea exigenței și prin introducerea unor criterii și teste judicioase pentru constatarea aptitudinilor specifice facultății la care s-au înscris.

— Perfecționarea formelor de învățămînt permanent (post-universitar, reciclare, recalificare, cursuri de scurtă durată, consultații).

2. *Direcțiile care pot fi întrevăzute* pentru viitorul apropiat:

— Dirijarea învățămîntului către o diferențiere din ce în ce mai pronunțată, tinzînd către individualizare, prin: cursuri la alegere, lucrări personale, programe speciale — inter și multidisciplinare — pe grupuri mici de studenți sau chiar individuale, cu discipline de la mai multe facultăți, în concordanță cu dorințele și aptitudinile studenților și cu previziunile economice; în viitor, învățămîntul superior nu trebuie să fie tratat ca învățămînt de masă, cel puțin în anii superiori.

— Detectarea și cultivarea elitelor intelectuale, prin programe speciale, degrevări de sarcini (scutire de frecvență, de unele examene, posibilitatea de a urma a doua facultate simultan sau consecutiv), începerea tezei de doctorat înainte de absolvirea facultății, specializare în țară și în străinătate.

— Considerarea învățămîntului ca activitate productivă și tratarea lui ca atare [2].

3. *Direcții imprevizibile și surprize.*

★

Viitorul învățămîntului nostru este asigurat, la înălțimea speranțelor celor mai optimiste, prin înțelegerea și importanța pe care i le acordă conducerea superioară de partid și de stat, prin calitățile admirabile ale tineretului nostru, prin devotamentul și competența de care cadrele didactice au dat întotdeauna dovadă.

---

[1] „Analfabetul de mîine nu va fi cel care nu știe să citească, ci acela care nu a învățat cum să învețe", din A. Toffler: „Șocul viitorului", Editura politică, București, 1973, pag. 402.

[2] „Învățămîntul devine un accelerator de mare viteză al ritmului reproducerii lărgite, al sporirii productivității muncii sociale, a avuției naționale și a venitului național"; prin valoarea absolvenților, țările dezvoltate consideră învățămîntul ca o „mare industrie deosebit de rentabilă" și ca „industrie de bază a viitorului"; V. D. Grindea, „Învățămînt-producție", Editura politică, București, 1973, pag. 25.

V. Munteanu

Întreprinderea de antibiotice-Iaşi, unitate modernă a industriei de medicamente

Industria de medicamente asigură valorificarea superioară a unor materii prime naturale sau furnizate de industria chimică de bază, industria petrochimică, industria alimentară etc. Astfel, numai în domeniul sintezei organice, materiile prime de bază (hidrocarburile alifatice şi aromatice, alcoolii acizi, aminele inferioare, ureea etc.), cu preţuri cuprinse între 10 şi 100 lei val/kmol, îşi ridică valoarea prin transformare în substanţe organice de mic tonaj, intermediari necesari industriei de medicamente, coloranţi etc., la 300—3000 lei val/mol şi mai departe, prin transformare în medicamente, pînă la 10000—100 000 lei val/kmol. Prin condiţionarea lor sub diferite forme galenice, valoarea creşte şi mai mult.

În condiţiile de început, industria noastră de medicamente s-a orientat pentru:

— Satisfacerea cererilor interne de medicamente, prin utilizarea maximală şi dezvoltarea instalaţiilor de producţie existente, prin construirea unor linii tehnologice pentru noi produse din materii prime indigene pe baza tehnologiilor elaborate de Institutul de cercetări chimico-farmaceutic, laboratoarele uzinale sau alte unităţi de cercetare etc. sau prin procurarea din import a substanţelor active comercializate pe piaţa mondială şi condiţionarea lor în ţară.

— Să lărgească gama de produse puse la dispoziţia reţelei medico-sanitare pentru aprecierea comparativă a acestora, în vederea orientării viitoarelor cercetări spre produsele cele mai utile terapeutice, urmată de asimilarea acestora în ţară, pe bază de tehnologii proprii cu materii prime, în majoritate indigene.

În vederea satisfacerii cerinţei de sănătate şi viaţă a populaţiei, s-a conceput construcţia fabricii, în cadrul obiectivelor Congresului al VI-lea al P.C.R.

În iarna anilor 1952—1953, cînd s-au început lucrările pe şantierul Fabricii Chimice nr. 2 Iaşi, în ţară funcţionau numai 2 unităţi noi ale industriei chimice profilate pe medicamente, iar o a treia era în construcţie, fabrica chimică Iaşi fiind cea de a 4-a unitate chimică ce urma să fie construită în cadrul programului de industrializare socialistă a ţării.

Caracterul specific al tehnologiilor impunea alegerea unui amplasament care să corespundă celor mai exigente condiţii de puritate atmosferică, precum şi posibilitatea recrutării unui mare număr de cadre cu pregătire variată (biologi, microbiologi, chimişti, ingineri, economişti, farmacişti), amplasament care a fost fixat pentru Iaşi, centru cultural şi ştiinţific al Moldovei, capabil să asigure tocmai acele cadre înzestrate cu înalt simţ de răspundere, cu o pregătire profesională exemplară şi cu multă pasiune pentru profesia lor, necesare specificului cu totul nou al acestei fabrici.

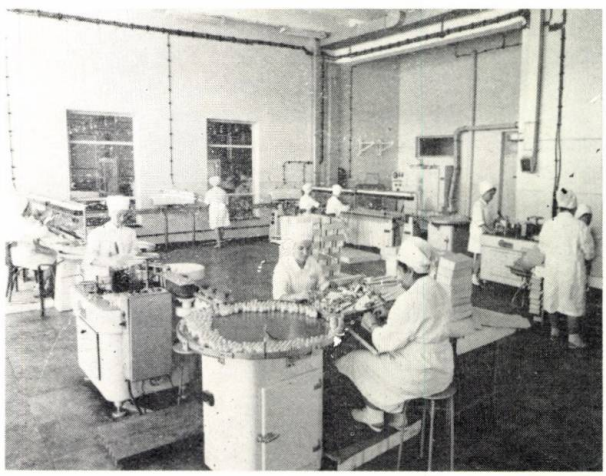
La Iaşi exista şi o tradiţie în privinţa preparării unor medicamente, concretizată într-un laborator particular care producea o serie de unguente, ovule, extracte din plante, organizat în cîteva camere, în spatele unei farmacii. După naţionalizare, laboratorul s-a dezvoltat, iar din anul 1956 s-a comasat cu Întreprinderea de antibiotice.

La 11 decembrie 1955 s-a dat în funcţiune Fabrica de antibiotice, în cinstea celui de al VII-lea Congres al P.C.R. Prin intrarea în funcţiune a acesteia, se puneau bazele industriei medicamentelor de biosinteză din România.

Prin specificul său, Întreprinderea de antibiotice a pus şi bazele unuia din importantele sectoare ale industriei chimice care valorifică o gamă variată de materii prime indigene, totodată asigurînd sectorul medical, uman şi veterinar, cu medicamente de valoare terapeutică superioară.

Proiectată iniţial pentru fabricarea a 4 produse: penicilina G sare de potasiu, streptomicina sulfat, vitamina B_{12}, aureociclina, fabrica produce astăzi 137 de sortimente.

Profilul întreprinderii de antibiotice s-a dezvoltat atît prin activitatea de investiţii, cît şi prin asimilarea de noi produse şi sortimente pe instalaţiile existente.



Secţia de condiţionare şi ambalare

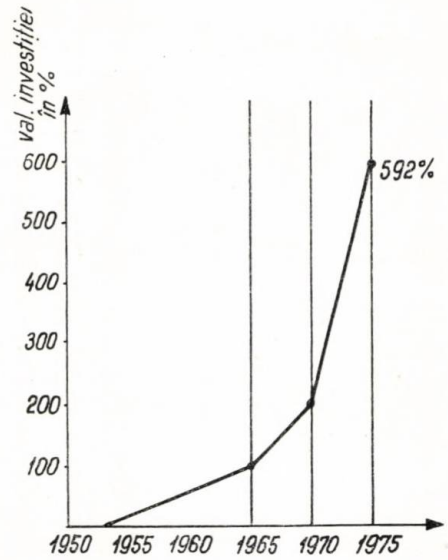


Fig. 1. Dinamica investițiilor alocate în perioada 1953—1975 la Întreprinderea de antibiotice—Iași

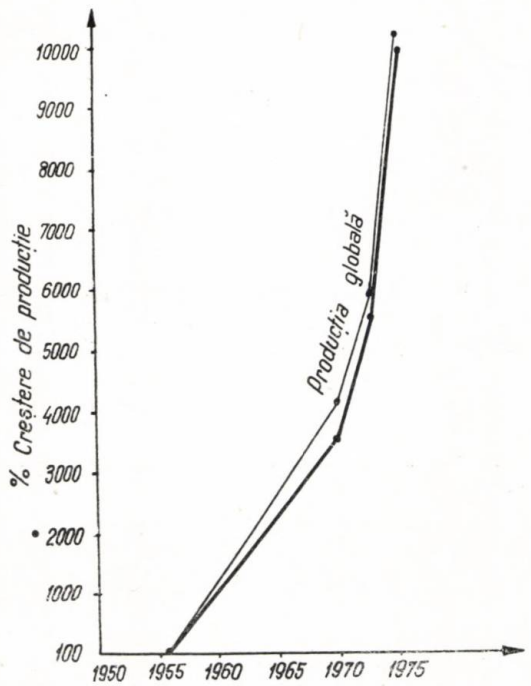


Fig. 2. Creșterea producției globale și marfă în perioada 1956—1975 la Întreprinderea de antibiotice—Iași

Acțiunea de investiții s-a desfășurat pe o curbă ascendentă, reflectată astfel în cadrul planurilor cincinale (fig. 1).

Realizarea și diversificarea producției s-a efectuat pe etape, inițial într-un singur pavilion de producție, unde se fabrica numai penicilină, pavilion dat în funcțiune în anul 1955 și continuînd în cel de al doilea pavilion, dat în funcțiune în anul 1959, după amenajarea între anii 1957—1958 a pavilionului de produse galenice.

În anul 1968 s-au dat în funcțiune alte 2 pavilioane pentru fabricarea de biostimulatori și antibiotice de semisinteză și un pavilion-pilot dotat cu laboratoare pentru cercetare.

Producția globală a fabricii a cunoscut o dinamică ascendentă prezentată în figura 2, concomitent cu creșterea producției marfă și creșterea producției totale de antibiotice. Astfel, între anii 1956 și 1975, producția globală a crescut de 101 ori, producția marfă de 100 ori, iar producția de antibiotice a crescut de la 2 t la 200 t, respectiv de 100 de ori.

Concomitent cu creșterea gamei de produse și a sortimentelor realizate, a crescut și producția fiecărui sortiment în parte, în funcție de necesitățile pieții interne și a cererilor la export.

Astfel, dinamica numărului de flacoane antibiotice realizate, a producției totale de antibiotice și a producției de unguenți, este prezentată în figura 3.

Extinderea sortimentelor și a producției fizice s-a făcut și prin folosirea intensivă a suprafețelor de producție existente, adaptîndu-se o serie de instalații cu cheltuieli minime.

Aceasta a fost posibil prin aplicarea unui complex și vast program de măsuri care a cuprins toate aspectele activității tehnice și economice, urmărindu-se valorificarea cît mai rapidă a rezultatelor cercetării proprii și în colaborare, care s-au desfășurat încă din primii ani de existență a fabricii.

Inițial, fabrica a fost construită pe baza unei tehnologii puse la dispoziție de către U.R.S.S. și care a pus bazele, la noi în țară, unui nou domeniu de activitate: biosinteza în industria de medicamente.

Procedeele de obținere a antibioticelor, biostimulatorilor și vitaminei B_{12} etc. comportă un proces de cultivare a unui microorganism producător, care, în faza finală de fermentație, elaborează principiul activ sau enzima necesară proceselor, urmată de faza de purificare chimică și condiționarea produsului, în cazul produselor medicamentoase sau numai de uscare-

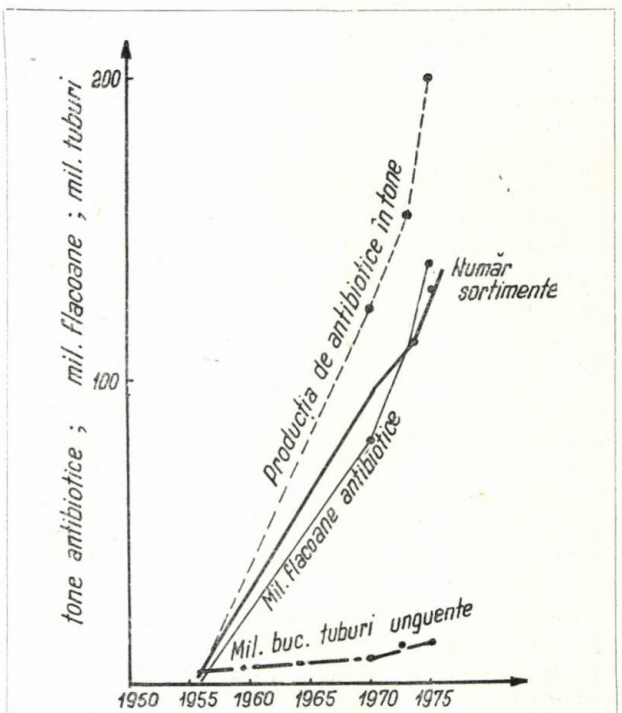


Fig. 3. Creșterea producției de antibiotice, a numărului de flacoane condiționate și a numărului de tuburi de unguente.

condiţionare în cazul biostimulatorilor. Antibioticele de semisinteză se fabrică prin cuplarea antibioticelor de bază cu substanţe care conferă proprietăţi terapeutice superioare produselor realizate (stabilitate mărită la diferite enzime, efecte retard, proprietăţi fizico-chimice superioare etc.).

Pornind, iniţial, de la tulpinile primite odată cu darea în funcţiune a instalaţiilor, cercetătorii au ridicat continuu potenţialul de biosinteză al tulpinilor şi au realizat noi tehnologii care au dus la creşteri apreciabile în acastă fază.

Dintre numeroasele procedee de separare şi purificare a antibioticelor din lichidele de cultură, de o eficacitate deosebită s-au dovedit extracţia lichid-lichid, schimbul ionic, extracţia solid-lichid, precipitarea, complexarea şi cristalizarea, operaţii în care găsirea substanţei sau condiţiilor de lucru, în vederea asigurării unei mari selectivităţi pentru produsul finit, cît şi unui mare randament de separare.

Analizînd doar principalele produse care dau ponderea de bază a fabricii, se observă realizarea de creşteri importante faţă de primul an de fabricaţie, cum ar fi: producţia fizică pe şarje la penicilină a crescut de 16,3 ori, la tetraciclină de 10 ori, la streptomicină de 10 ori, la eritromicină de 8 ori.

Corespunzător, a scăzut preţul de cost, datorită reducerii consumurilor specifice şi a creşterii productivităţii muncii şi productivităţii utilajelor.

Obţinerea rezultatelor menţionate a avut la bază introducerea continuă a unor procedee şi metode tehnologice noi în procesele de fabricaţie, rod al muncii de cercetare desfăşurată în paralel cu activitatea de producţie. Prin valorificarea cercetărilor de selecţie şi fiziologie a surselor producătoare de antibiotice, s-au obţinut creşteri de randament în biosinteza principalelor produse (penicilină, streptomicină, vitamina B_{12}, tetraciclină etc.), de 230 pînă la 500%.

Prin introducerea de tehnologii moderne la penicilină, tetraciclină, streptomicină, eritromicină, s-au obţinut creşteri substanţiale a randamentelor, concomitent cu scăderea consumurilor specifice şi îmbunătăţirea calităţii.

Înlocuirea unor solvenţi scumpi şi deficitari, precum şi aplicarea metodelor pentru recuperarea avansată a lor din apele reziduale au avut un efect determinant în reducerea consumurilor şi, deci, scăderea cheltuielilor materiale.

Dinamica producţiei fizice pe şarje, la principalele produse, şi scăderea preţului de cost sînt ilustrate în figura 4.

Puţine sectoare industriale prezintă un ritm de înlocuire a sortimentelor atît de viu ca industria de medicamente, în care 70% din numărul medicamentelor actuale nu a fost cunoscut acum 30 de ani, medicamentele vechi fiind complet înlocuite prin apariţia anuală a unui număr din ce în ce mai mare de noi medicamente.

Pentru realizarea unei dezvoltări continue a profilului de producţie, un capitol important al preocupării întreprinderii l-a constituit asimilarea de produse noi atît prin cercetarea uzinală, cît şi în colaborare cu alte institute.

Astfel, prin cercetare proprie, s-au realizat: efitard, propamicin, penicilina V, tetraciclină bază, tetra-

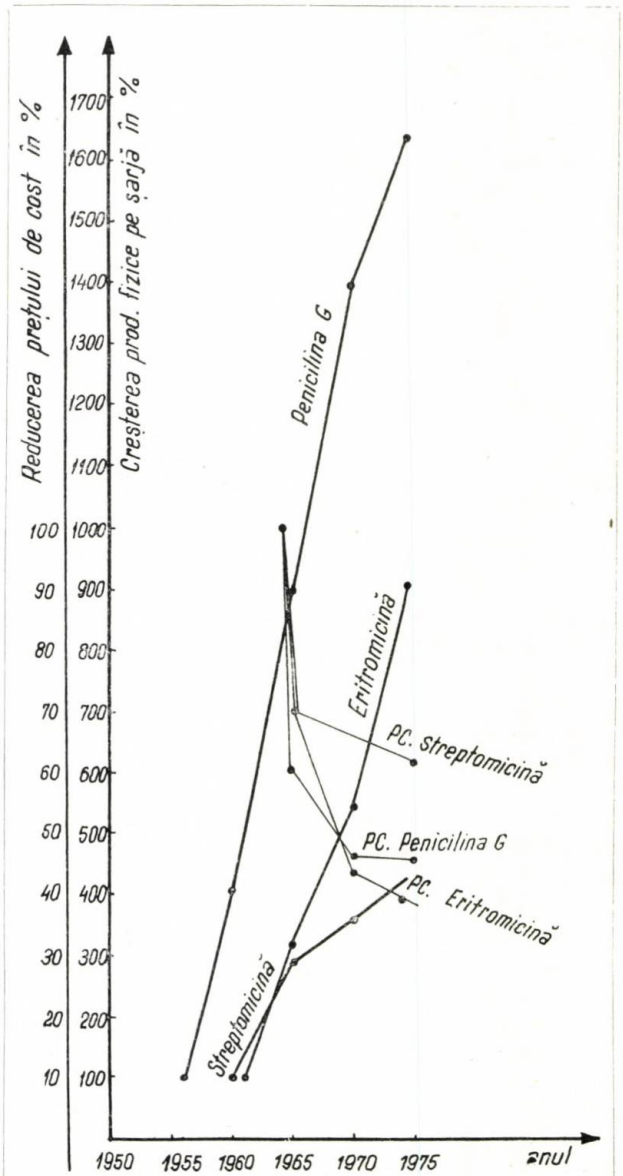


Fig. 4 Dinamica producţiei fizice pe şarje şi scăderea preţului de cost la principalele produse.

ciclină clorhidrat, eritromicină bază, eritromicină lactobionat, prednison, prednisolon, grizeofulvină, oxacilin injectabil, ampicilin injectabil, cloxacilin injectabil etc.

Prin cercetare în colaborare, s-au realizat: moldamin, strevital, strepidin, bevitex, solvocilin, propionil, eritromicină, meticilină, ampicilină trihidrat, cloxacilină, oxacilină, lizină HCl, numeroase unguente şi supozitoare, extracte pure din plante, printre care: ergoton, acid lisergic, lanatozid C, extract total din Vinca Minor (VALUTENS).

În acest an, produsele de bază şi derivaţii acestora în diferitele forme de prezentare alcătuiesc 61 de sortimente, faţă de numai 17 sortimente prevăzute în proiecte pe parcursul celor 19 ani de existenţă a fabricii, cînd s-au produs încă circa 15 sortimente care au fost înlocuite cu alte produse mai noi.

Acelaşi lucru se constată şi în sectorul produselor galenice, faţă de 39 de sortimente fabricate iniţial, în prezent se realizează 70 de produse galenice, cu

toate că în această perioadă alte 25 de sortimente au fost scoase din fabricație.

Primul antibiotic de bază obținut prin cercetare proprie, introdus în fabricație în anul 1961, l-a constituit penicilina V, care venea să completeze terapia cu o penicilină rezistentă la mediu acid, ce se preta la administrare orală, la aceasta adăugîndu-se diverse forme de peniciline retard și asociații de penicilină retard și streptomicină.

Introducerea în fabricație a eritromicinei și tetraciclinei pe baza tehnologiei realizate de cercetarea noastră a avut ca rezultat asigurarea gamei de produse cu un antibiotic cu spectru larg de acțiune, tetraciclina, care, încă din primii ani de utilizare, s-a impus, datorită unui indice de toxicitate comparativ mai scăzut, iar eritromicina a îmbogățit arsenalul terapeutic cu un antibiotic macrolitic utilizat cu succes în lupta cu microbii rezistenți la penicilină.

În vederea diversificării în continuare a producției de antibiotice și a eliminării importului, cercetarea uzinală a încheiat cercetările de obținere a altor antibiotice: oxitetraciclina, nistatina, tehnologii care au stat la baza proiectării instalațiilor pe care se va produce încă din acest an.

Producerea grizeofulvinei în anul 1969 realizează completarea gamei de produse cu un antibiotic antifungic, pe o instalație adaptată în vechile secții.

Descoperirea în anul 1959 a acidului 6 aminopenicilanic, nucleul de bază al penicilinei, și obținerea sa industrială au determinat trecerea la o nouă etapă în producția antibioticelor. Astfel, după ce, timp de 20 de ani, unica sursă de a obține peniciline a fost procesul biochimic, prin realizarea A6AP a apărut perspectiva teoretică a obținerii oricărei structuri de penicilină dorite, în funcție de structura acizilor folosiți pentru acilarea A6AP, creînd, în același timp, noi posibilități pentru studiul dependenței proprietăților antibiotice și fizico-chimice ale penicilinei, de structura lor.

Astfel, s-au asimilat la Întreprinderea de antibiotice — Iași producerea A6AP, pe bază de scindare enzimatică a penicilinei și o serie de peniciline de semisinteză (meticilină, ampicilină, oxacilină, cloxacilină, dicloxacilină și formele lor injectabile).

Aplicarea cercetării pentru realizarea de noi produse galenice a fost, de asemenea, fructuoasă. În ultimii 4 ani, s-au asimilat în producție 20 de noi sortimente, completînd gama acestor produse cu unguente moderne, realizate în colaborare cu ICCF și firme străine, cum sînt CIBA Geigy, Bayer, Schering, în producerea de locacorten, lasonil și ultralan.

Tot ca urmare a preocupării colectivului de specialiști din întreprindere, începînd cu anul 1960, s-au industrializat o serie de produse — biostimulatori pentru zootehnie, printre care ciclofurin, vitaurom, aurex, penfurin, furadicil, stimulin, tetraxin. Pe aceeași direcție, s-a colaborat cu ICCF la industrializarea vitaminei B_{12} furagere (bevitex) și a lizinei HCl, acid aminic esențial folosit în hrana porcilor și păsărilor, cu efecte superioare asupra calității cărnii. Dată fiind importanța acestor produse pentru sectorul zootehnic, s-au afectat investiții pentru realizarea instalațiilor care să asigure fabricarea lor conform necesarului și înlocuirea importului.

Avînd în vedere importanța terapeutică din ce în ce mai mare acordată principiilor activi din plante medicinale, conducerea de partid și de stat a stabilit ca, în cadrul acestui plan cincinal, să se realizeze la Întreprinderea de antibiotice — Iași o instalație destinată fabricării extractelor vegetale, produse care asigură o înaltă valorificare a materiilor prime vegetale. Astfel, începînd din acest an, se produce ergoton, acid lisergic, alcaloizi de tip digitalic — lanatozid A, lanatozid C, desacetil lanatozid C, acetildigitoxină și valutens (extract total din Vinca Minor), îmbogățind gama de produse cu cardiotonice eficiente, destinate în special exportului.

Aplicînd cu consecvență sarcinile trasate în legătură cu îmbogățirea calității produselor, colectivul întreprinderii s-a angajat într-o muncă continuă de perfecționare a tehnologiilor, pentru realizarea indicatorilor calitativi superiori, impuși de normele interne și farmacopeile internaționale din ce în ce mai exigente, care să asigure competitivitatea produselor la export.

Pentru studierea și îmbunătățirea continuă a calității produselor, s-au folosit cu succes metode specifice de caracterizări și analiză, bazate pe spetrofotometrie în ultraviolet și infraroșu, rotație optică, analize cromatografice, electroforeză, titrimetrie, gravimetrie, cristalografie, determinări microbiologice și metode farmacodinamice.

Toate metodele cercetate și aplicate industrial au permis obținerea produselor corespunzătoare cerințelor impuse de farmacopeile străine de largă circulație

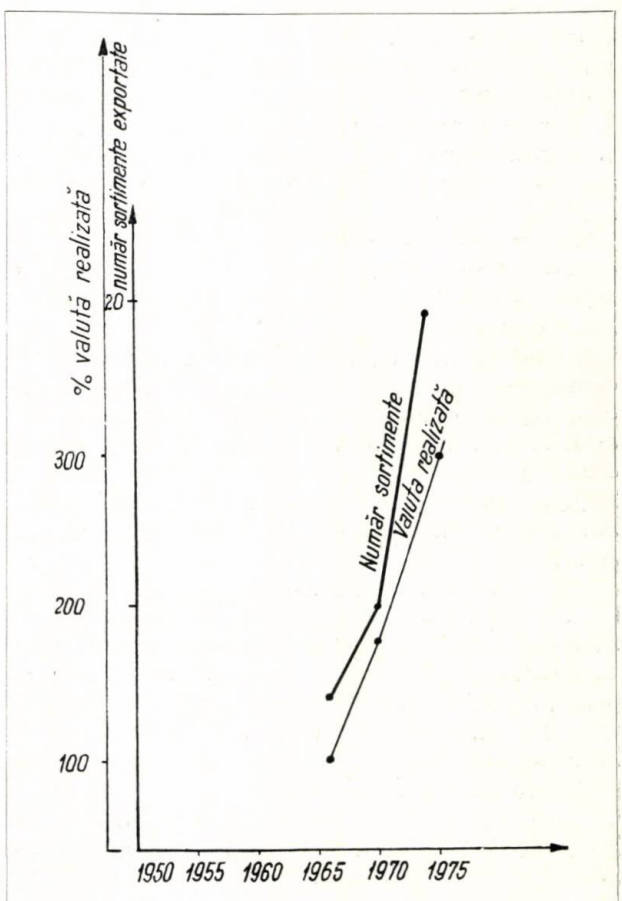


Fig. 5. Dinamica sortimentelor livrate la export și a valutei realizate.

și să poată satisface și unele condiții suplimentare cerute de beneficiar. La continua ridicare a calității produselor un aport deosebit a fost adus de colaborarea cu ICSMCF, ICCF, colaborarea cu institute de învățămînt superior pe bază de contracte de cercetare și convenții.

Calitatea superioară a produselor întreprinderii a permis dezvoltarea exportului. Astfel, dacă în anul 1956 se exporta numai un singur sortiment, în anul 1974 sînt prevăzute a se exporta 19 sortimente în 24 de țări, iar valuta prevăzută a se realiza în 1974 este de 3 ori mai mare decît în 1966.

Mișcarea de inovații a avut un caracter larg încă din primii ani, cuprinzînd un număr de peste 60% din salariații întreprinderii, muncitori, ingineri și tehnicieni, concretizîndu-se, în final, prin valoroase invenții cu eficiență economică și tehnică deosebită. De menționat că invențiile realizate la Întreprinderea de antibiotice — Iași au fost premiate la concursul de invenții de la CAEN — FRANȚA, în anul 1972, invenții care au fost brevetate și în numeroase țări, printre care R.F.G. și Anglia.

Celor arătate li se adaugă și complexul de măsuri tehnico-organizatorice care au asigurat condițiile materiale pentru aplicarea soluțiilor tehnologice noi, au eliminat locurile înguste, în special la fazele de prelucrare, a crescut gradul de utilizare a suprafețelor construite.

În cadrul acțiunii de dezvoltare a capacităților existente, s-a urmărit modernizarea instalațiilor care să asigure randamente superioare de prelucrare, calitatea îmbunătățită a produselor finite, creșterea productivității muncii.

În cadrul acestei acțiuni, s-au modernizat instalațiile la penicilină G, V, eritromicină, streptomicină. S-au mecanizat majoritatea operațiilor manuale cu volum mare de muncă și greu de executat, prin rezolvarea cu soluții proprii și autoutilare.

Paralel cu modernizarea instalațiilor și fluxurilor tehnologice, s-a modernizat și a crescut capacitatea de producere a principalelor surse energetice și de utilități, necesare bunei desfășurări a procesului tehnologic propriu-zis.

La realizările obținute în cei 19 ani de activitate, o contribuție principală a avut-o colectivul de muncitori, ingineri și tehnicieni care lucrează în întreprindere. Numărul lucrătorilor întreprinderii a crescut, dar s-a obținut, în special, un salt calitativ cu contribuție asupra creșterii productivității muncii. Figura 6 ilustrează dinamica creșterii numărului de muncitori și a productivității muncii.

Paralel cu creșterea numerică a personalului, în fabrică s-au întreprins acțiuni de calificare și specializare a cadrelor, care s-a făcut pentru întreaga gamă de salariați sub diverse forme de reciclare. În această perioadă, cadre tehnice au efectuat vizite de documentare și schimb de experiență în străinătate. La dispoziția cadrelor tehnice a stat un bogat fond documentar,

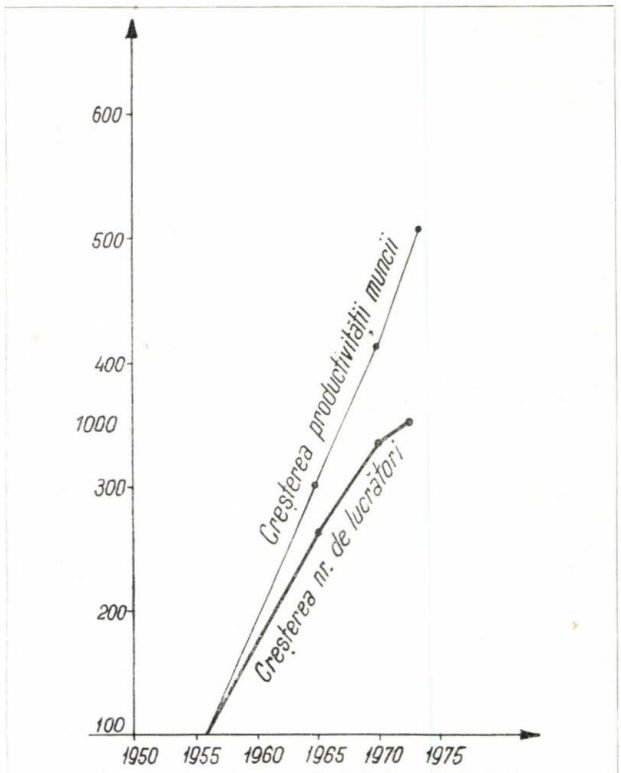


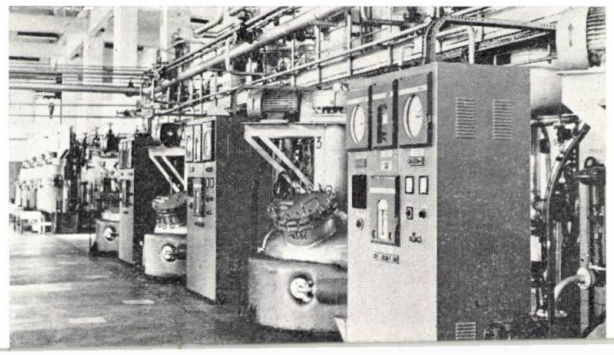
Fig. 6. Dinamica numărului de salariați și a productivității muncii.

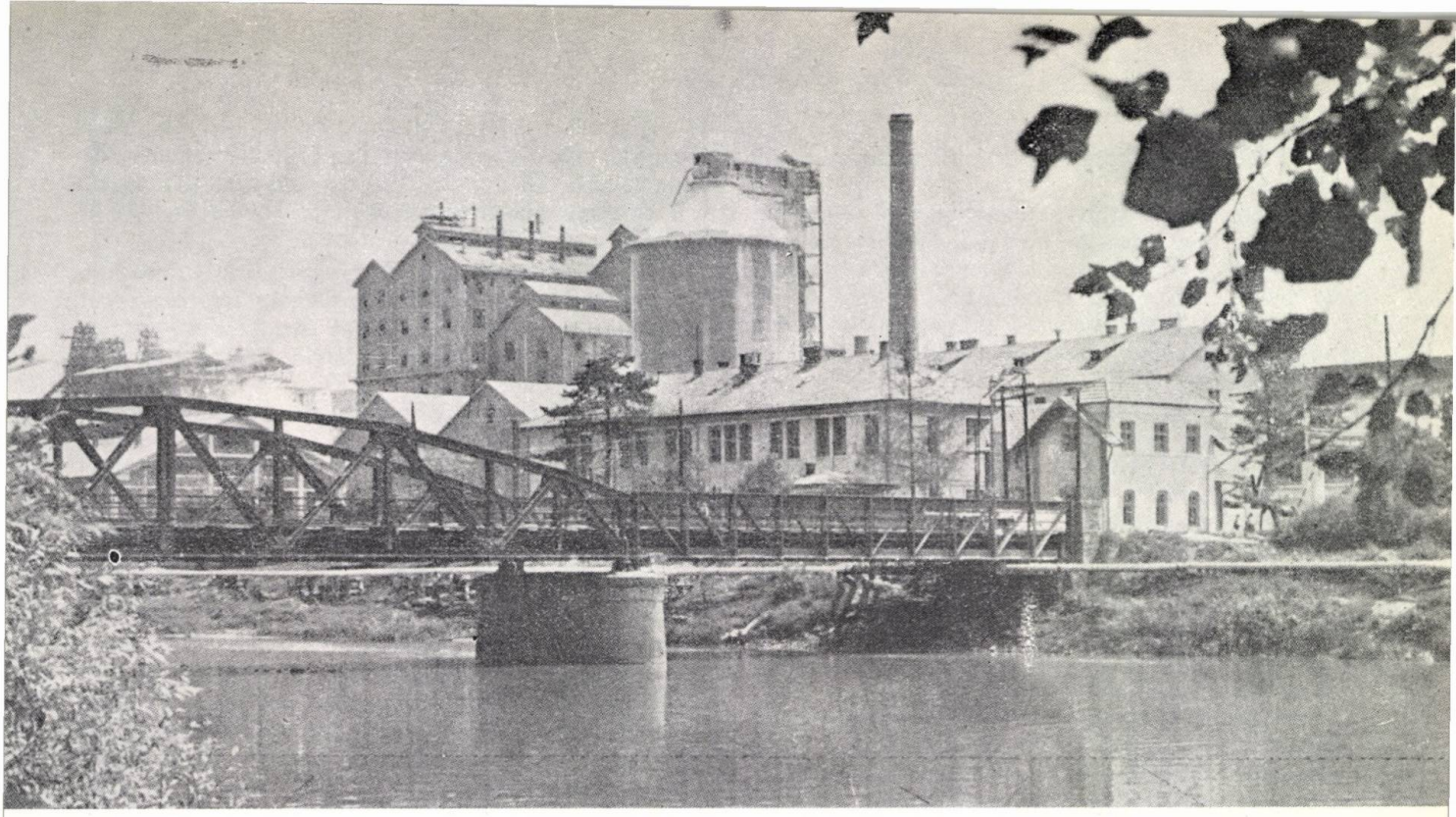
constituit din peste 25 000 materiale documentare, cărți, reviste, publicații de specialitate. Toate acestea au contribuit la evoluția dinamică a întreprinderii din punct de vedere științific și economic.

În perspectivă, industria de medicamente, în general, și industria de antibiotice, în special, se va dezvolta în ritm susținut. Fondurile de investiții ce se vor aloca vor fi utilizate, în special, pentru dezvoltarea capacităților de producție existente, pentru îmbogățirea capacităților de condiționare cu forme galenice moderne la nivelul cerințelor actuale.

Se va mări, de asemenea, gradul de universalitate a instalațiilor, pentru a permite accelerarea ritmului de industrializare a produselor noi și adaptarea mai rapidă a capacităților de producție la variația cantităților, a cererilor interne și externe, totodată asigurîndu-se necesarul zootehniei moderne, care impune folosirea unor noi produse, ca: acizi aminici de tip lizină, produse de tip galimicin, sigmamicin etc.

Prin colaborare cu Ministerul Sănătății și Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetării farmaceutice, se asigură orientarea cercetării și modernizării instalațiilor pentru îmbunătățirea calității produselor, corespunzător exigențelor din ce în ce mai mari impuse industriei de medicamente, pentru asigurarea încadrării atît în condițiile impuse de farmacopeea română, cît și cerințelor pieții externe.





Vedere generală

V. Mînăscurtă

Combinatul de produse sodice din Ocna Mureş, pilon al industriei chimice româneşti, la cea de-a 80-a aniversare

Produsele sodice şi, în mod deosebit, carbonatul de sodiu, reprezintă pentru industrie un etalon important în aprecierea gradului de dezvoltare industrială a ţării, şi Combinatul de la Ocna Mureş şi-a înscris timp de 80 de ani numele cu prestigiu în industria ţării noastre.

Ca urmare a condiţiilor naturale favorabile, fabrica a fost amplasată la Ocna Mureş, pe malul Mureşului în apropierea imediată a zăcămîntului de sare de calitate superioară, precum şi a unui zăcămînt de calcar corespunzător fiind deservită de un nod de cale ferată, care-i asigură aprovizionarea şi desfacerea uşoară a produselor şi materiilor prime.

Începuturile producţiei — 1896 — au fost marcate numai de fabricarea a două sortimente: sodă calcinată şi sodă cristalizată (soda de rufe, carbonat de sodiu decahidrat) şi numai după 1908—1909 a fost construită şi secţia de sodă caustică.

După primul război mondial uzina şi-a extins activitatea, lărgind numărul de sortimente cerute de economia ţării, trecînd în 1927 la fabricarea bicarbonatului de sodiu alimentar şi farmaceutic — 1929 la fabricarea silicatului de sodiu solid şi lichid, în 1934 la fabricarea unor produşi de larg consum: calcil şi sodil, apoi în 1957 la fabricarea silicagelului pe baza unui brevet românesc şi în 1963 la fabricarea clorurii de calciu. După 1965 a început fabricarea sodei grele şi a oxidului de magneziu. De remarcat că în perioada 1952—1956 s-au efectuat lucrări de investiţii mari, pentru mărirea capacităţii — care este astăzi de peste 450 mii t carbonat de sodiu brut completîndu-se uzina cu noi instalaţii şi construcţii auxiliare ca, termocentrala şi centrala electrică, alimentarea cu apă etc.

Caracteristica perioadei 1896 pînă în 1948, anul naţionalizării, este dezvoltarea lentă, semnificativă, totuşi, prin începerea producerii unor sortimente noi.

În anul 1938, uzina producea anual 28 000 t sodă calcinată, 15 000 t sodă caustică, 500 t bicarbonat de sodiu alimentar, 5 000 t silicat de sodiu solid şi lichid.

La început, uzina a funcţionat cu utilaje primitive şi cu o tehnologie modestă. Astfel, secţia sodă calcinată a funcţionat numai cu trei coloane de precipitare, o coloană de carbonatare, două-trei calcina-

toare Thellen şi un compresor de mică capacitate de bioxid de carbon.

De asemenea, aparatele tehnologice de bază nu erau suprapuse, ceea ce impunea folosirea multor pompe pentru transportul fluidelor, precum şi suprafeţe mari de dispunere a utilajelor.

După anul 1926 s-a construit o uzină nouă, într-o clădire cu opt etaje, făcîndu-se timide încercări de modernizare.

În timpul celui de-al doilea război mondial, uzina a funcţionat fără întrerupere, însă, după actul istoric de la 23 august 1944, şi anume, în perioada septembrie 1944—februarie 1945, a fost oprită, ca urmare a evenimentelor de război din această zonă.

La data naţionalizării întreprinderilor industriale, uzina se afla într-o situaţie de degradare avansată.

Datorită eforturilor depuse de colectivul uzinei, de la data naţionalizării şi pînă în anul 1952, cînd au început lucrările de investiţii, producţia de sodă a înregistrat o continuă creştere.

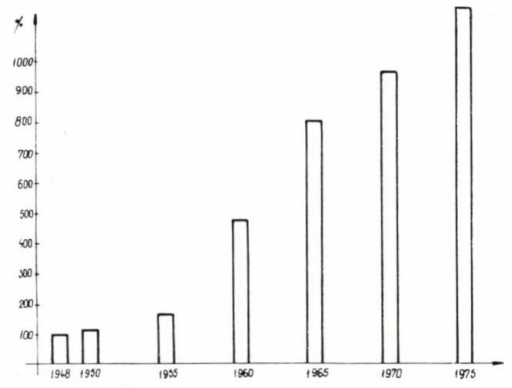
Înţeleapta politică a partidului privind socializarea industriei a avut pentru uzina de sodă urmări favorabile prin reutilarea întreprinderii, prin mărirea capacităţii de producţie pe baza unui plan de investiţii important.

Datorită marelui volum al lucrărilor de investiţii, uzina s-a transformat în anii regimului de democraţie populară într-un şantier de importanţă republicană, primul şantier naţional al chimiei româneşti.

În anul 1952, pe baza proiectului elaborat de IPROCHIM, cu concursul specialiştilor din uzină, au început lucrările privind mărirea de capacitate, lucrări ce s-au desfăşurat în mai multe etape.

Astfel, dacă în anul naţionalizării, 1948, producţia anuală de sodă calcinată era de 23 000 t, iar producţia de sodă caustică de 8 000 t, s-a ajuns în anul 1963, prin mărirea capacităţii la 300 000 t carbonat de sodiu brut, respectiv 225 000 t sodă calcinată şi 60 000 t sodă caustică. În următorii ani şi această capacitate este depăşită fără nici o investiţie suplimentară, ajungîndu-se la 350 000 t/an carbonat de sodiu brut, respectiv 235 000 t/an sodă calcinată şi 80 000 t/an sodă caustică.

S-a dovedit preocupare şi pentru creşterea capacităţilor de producţie la celelalte sortimente. Astfel, a crescut capacitatea de producţie la bicarbonatul de sodiu de la 500 t/an în 1938 la 15 000 t la ora actuală, la silicatele lichide şi solide de la 5 000 t în 1938 la 20 000 t/an în 1974.



A. Dinamica producţiei globale de la naţionalizare pînă în 1975.

Cererile de sodă calcinată, în ţară şi în străinătate, au determinat noi măriri de capacitate, ceea ce a făcut ca între anii 1967—1969 să se treacă la capacitatea de 400 000 t/an carbonat de sodiu brut, iar în 1972 la 450 000 t/an.

Ritmul alert pe care l-a cunoscut dezvoltarea uzinei în decursul anilor se reflectă şi în valoarea producţiei globale şi marfă realizată în anii construcţiei socialiste.

Luînd ca bază anul 1948, anul naţionalizării, se poate face aprecierea că valoarea producţiei globale a crescut în anul 1960 de 4,8 ori, în anul 1970 de 9,8 ori, pentru anul 1980 fiind prevăzută o creştere de 13,5 ori.

Realizarea şi depăşirea unor indicatori-cheie, cît şi obţinerea, an de an, a unor noi producţii fizice suplimentare, a fost posibilă prin aplicarea unui vast program de investiţii, a cărui valoare s-a ridicat, din anul 1952 şi pînă în anul 1973, la un total de peste un miliard lei, pentru perioada următoare fiind prevăzute valori corespunzătoare noilor obiective ce urmează a se executa pînă în 1980.

În paralel cu realizarea lucrărilor de investiţii, s-a desfăşurat şi acţiunea de introducere a tehnicii noi în toate sectoarele productive.

S-au adus, în mod continuu, îmbunătăţiri în tehnologie, precum şi în construcţia şi funcţionalitatea utilajelor şi instalaţiilor. Majoritatea utilajelor vechi, de construcţie slabă şi capacitate redusă, au fost înlocuite cu utilaje moderne cu o capacitate mult mărită, cum sînt: cuptoarele de var, coloanele de carbonatare, utilajele de la distilarea amoniacului, calcinatoarele de sodă, evaporatoarele şi altele.

Un element concludent pentru introducerea tehnicii noi îl reprezintă calcinatorul în suspensie din cadrul instalaţiei noi de compuşi de magneziu.

În acelaşi timp, s-au mecanizat lucrările grele, care înainte se executau manual şi care cereau manoperă şi deosebit efort fizic. Astfel, descărcarea şi manipularea materiei prime de bază — calcarul — care, înainte, se făcea manual, se fac mecanizat, cu ajutorul podurilor rulante cu greifer.

Combinatul dispune de o centrală termoelectrică şi de ateliere mecanice proprii, care satisfac în cea mai mare parte necesităţile sale, iar piesele de schimb care, în trecut, erau achiziţionate din afară, se produc la ora actuală în cadrul atelierelor combinatului.

Paşi însemnaţi au fost făcuţi şi pe linia introducerii automatizării în procesul de producţie, ceea ce a permis un control riguros al parametrilor şi o reglare a acestora.

Anul naţionalizării a însemnat şi începutul formării gîndirii tehnice. Astfel, după anul 1950, în special, s-a înregistrat un ritm mereu ascendent, al mişcării de raţionalizări şi inovaţii.

O dovadă certă a ideilor inovatoare o constituie cele 50 000 t carbonat de sodiu brut, care s-au dat în plus în anul 1965, fără nici o investiţie suplimentară, numai datorită îmbunătăţirilor, perfecţionărilor şi

raţionalizărilor aduse atît asupra utilajelor, instalaţiilor, cît şi asupra tehnologiei.

Dispunînd de colective largi de muncă, de oameni devotaţi bunei desfăşurări a producţiei, născuţi şi crescuţi în aceste locuri, Combinatul din Ocna Mureş a cunoscut, în anul 1971, un deosebit succes al gîndirii tehnice şi inginereşti, prin cele 80 de invenţii şi inovaţii aplicate, care au totalizat economii postcalculate de peste 14 mil. lei şi care au dus la situarea combinatului pe primul loc în Ministerul Industriei Chimice şi la acordarea „Diplomei de onoare" a Consiliului Judeţean Alba al Sindicatelor.

Cei peste 1 000 de inventatori şi inovatori prezenţi în combinat arată că, la fiecare doi salariaţi, unul este inventator sau inovator, că preocuparea colectivului de muncitori, ingineri şi tehnicieni, de a crea noi valori prin utilizarea eficientă a gîndirii, a dat rezultate.

Astfel, situîndu-se constant pe linia îmbunătăţirii calităţii produselor şi a tehnologiilor existente, cîteva colective de ingineri şi tehnicieni au conceput şi aplicat propuneri cu caracter de invenţie, cum ar fi: filtru presă de mare productivitate, de care a beneficiat secţia sodă caustică şi care a determinat îmbunătăţirea calităţii produsului, arzător de gaz metan, de o construcţie originală, care a contribuit simţitor la micşorarea consumului specific de gaz metan, ţevi emailate pentru schimbătoarele de căldură din cadrul secţiei sodă calcinată, a căror utilizare a dus la prelungirea duratei de funcţionare a unor utilaje, calcinator în suspensie, montat şi experimentat în instalaţia compuşi de magneziu, care a contribuit la reducerea cheltuielilor de investiţii, precum şi la scăderea consumului specific de gaz metan.

O preocupare majoră a constituit-o lărgirea gamei de produse şi asimilarea de produse noi.

În această direcţie, merită să fie menţionate cele cîteva invenţii proprii care au dus la obţinerea silicagelului sau a compuşilor de magneziu.

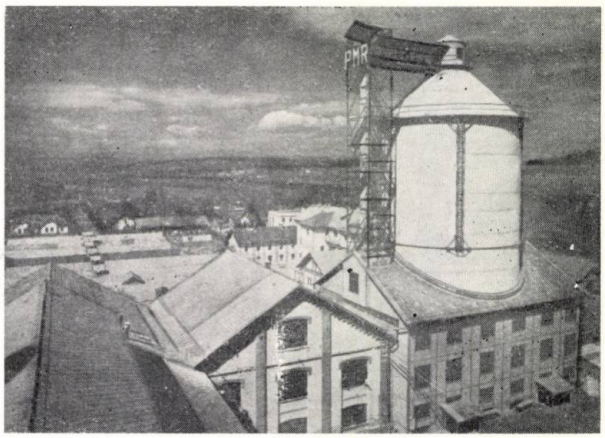
Tendinţele noastre nu se opresc aici, urmînd ca în perioada viitoare să se treacă la aplicarea unor invenţii şi inovaţii privind asimilarea unor produse noi, pe baza unor tehnologii proprii aflate în prezent în studiu.

Rezultatele meritorii obţinute în cei peste 30 de ani de mers ascendent se datoresc faptului că cei care s-au ocupat de această latură au fost conştienţi că, pentru a face ideile să prindă viaţă, pentru a valorifica pe deplin elanul creator, trebuie asigurate, pe lîngă un climat spiritual potrivit, şi baze materiale trainice pentru experimentare şi aplicare.

Mişcarea inovatoare din combinat a constituit terenul fertil pentru a face dovada inteligenţei româneşti peste hotarele ţării.

Astfel, cinci dintre invenţii au fost brevetate în peste 20 de ţări, iar în prezent, firme de prestigiu din străinătate se află în tratative pentru obţinerea de licenţe pe baza invenţiilor noastre.

Pentru a menţine şi amplifica mişcarea de invenţii şi inovaţii, trebuie să fim conştienţi de faptul că aceasta nu este ceva care să vină de la sine, ci, dimpotrivă, este un element care, pentru a se dezvolta, trebuie cultivat şi întreţinut pentru a contribui, şi pe această cale, la reducerea importului de inteligenţă, la



Secţia ambalare-depozitare sodă calcinată (1945).

afirmarea pe plan mondial a gîndirii tehnice româneşti.

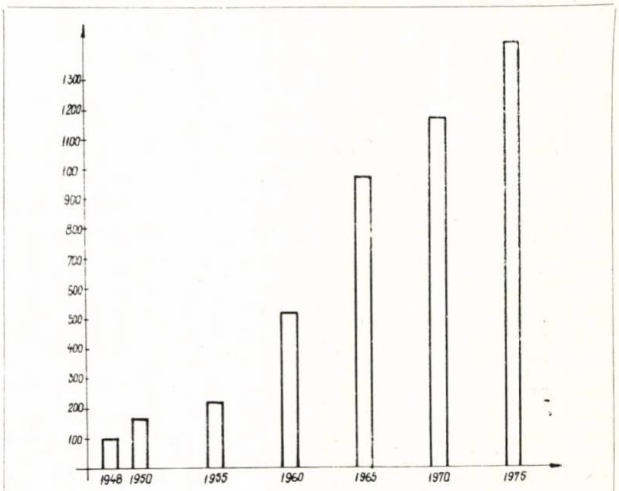
Sîntem producători de sodă calcinată, sodă caustică, bicarbonat de sodiu, produse care au contribuit la afirmarea industriei chimice româneşti, dar ne preocupăm intens şi prin toate mijloacele de asimilare a unor produse noi, competitive pe plan mondial, solicitate atît cantitativ, cît şi calitativ pe piaţa externă, convinşi că asimilarea produselor, perfecţionarea tehnologiilor existente şi crearea de tehnologii noi reprezintă barometrul cel mai sensibil al vitalităţii unei întreprinderi.

O dovadă certă a creşterii competitivităţii produselor noastre pe piaţa mondială o reprezintă volumul mare al produselor exportate. Exportăm produse în peste 20 de ţări socialiste, capitaliste şi în curs de dezvoltare şi se poate afirma că, peste 50% din producţia combinatului este destinată exportului.

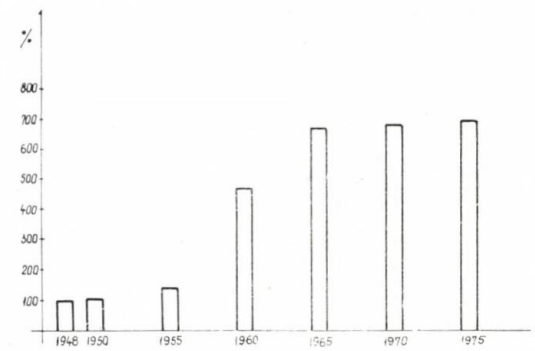
Pentru menţinerea pieţelor externe şi cîştigarea în continuare de noi pieţe, există o preocupare permanentă de îmbunătăţire a calităţii produselor.

Soda calcinată de calitate extra şi superioară, a cărei pondere a fost de 99% din producţia anului trecut, soda caustică de calitate superioară sînt produse care au adus mari beneficii prin livrarea lor la export.

De asemenea, peste o treime din bicarbonatul de sodiu, 75% din producţia de sodă grea şi o bună parte a producţiei de silicagel sînt destinate exportului.



B. Dinamica producţiei de sodă calcinată de la naţionalizare pînă în 1975.



C. Dinamica producției de sodă caustică de la naționalizare pînă în 1975.

Inteligența românească se face cunoscută și apreciată peste hotarele țării, în Iran și R.A. Egipt, unde, împreună cu proiectanții, constructorii și colegii de aceeași specialitate de la Combinatul de sodă — Govora, s-a acordat și continuă să se acorde asistență tehnică la construirea și punerea în funcțiune a unor fabrici de sodă.

Realizările obținute pe linia introducerii tehnicii noi, a aplicării largi a invențiilor și inovațiilor în producție, au fost posibile printr-o largă și asiduă activitate de cercetare.

Colectivele de cercetători au dovedit întotdeauna inițiativă și perseverență în abordarea și ducerea la bun sfîrșit a lucrărilor. Tematicile propuse pentru activitatea de cercetare s-au bazat fie pe îmbunătățirea unor faze din tehnologia de fabricație, fie pe cercetarea posibilităților și a condițiilor de obținere în laborator a unor noi produse.

În anii 1956—1957, laboratorul de cercetări al uzinei s-a preocupat de îmbunătățirea calității sodei calcinate, prin reducerea conținutului de fier în acest produs. S-au făcut, de asemenea studii și experimentări privind arderea pietrei de var cu gaz metan. Colectivul de cercetători a fost antrenat într-o lucrare a cărei valoare este de necontestat, și anume, obținerea compușilor de magneziu din dolomită. În urma unei activități de cercetare intensă și a realizării procesului tehnologic fază cu fază, cu ustensile și vase de laborator s-au obținut rezultate îmbucurătoare, rezultate care au permis trecerea la pilotarea procesului bazat pe o invenție proprie.

Astăzi, cînd Combinatul de produse sodice din Ocna Mureș este singurul producător de săruri de magneziu din țară, pionier în obținerea unor produse de largă solicitare națională și mondială, se continuă activitatea de cercetare, în scopul obținerii lor la performanțe calitative superioare.

O activitate meritorie a fost desfășurată și pe linia obținerii ionosilului, tehnologia fiind stabilită de cercetători la început în laborator, fapt ce a permis transpunerea lui într-o instalație de o modestă proporție, care, apoi, a fost amplificată după nevoile economiei naționale.

În prezent, colectivul de cercetători și-a concentrat atenția spre obținerea unor produse noi, în scopul asimilării lor în viitorul plan cincinal. Astfel, s-a obținut în laborator carbonatul de calciu precipitat tip cosmetic, bicarbonatul de potasiu, metasilicatul de sodiu, bioxidul de siliciu, silicatul de calciu ș.a.

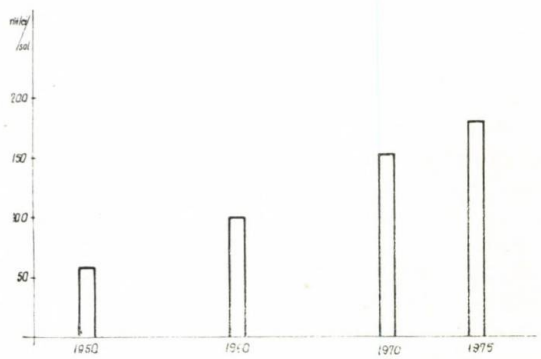
Pentru o cît mai rodnică activitate de cercetare s-a colaborat cu ICECHIM, precum și cu o serie de instituții de învățămînt superior, printre care: Facultatea de chimie industrială a Institutului politehnic București, Institutul politehnic — Iași, Institutul politehnic — Timișoara, Institutul de fizică atomică — București, Facultatea de chimie a Universității din Cluj.

Pentru viitor, colectivul și-a propus să studieze posibilitatea obținerii silicagelului perlat cu performanțe calitative net superioare produsului realizat la ora actuală, apoi tehnologia de obținere a silicatului de potasiu, să continue studiul și experimentările privind obținerea oxidului de magneziu prin procedee grefate pe fabricarea sodei, precum și valorificarea eficientă a deșeurilor de fabricație.

La Combinatul de produse sodice din Ocna Mureș, productivitatea muncii, acest indicator care redă cel mai bine relația om-producție, a cunoscut an de an creșteri însemnate, determinate de o serie de factori hotărîtori, printre care creșterea capacității de producție a utilajelor și instalațiilor, mecanizarea unor lucrări grele și a unor operațiuni de pe fluxurile tehnologice, automatizarea, precum și ridicarea nivelului de pregătire profesională a muncitorilor. Situat pe primul plan al preocupărilor, elementului om, forța motrice în obținerea unor rezultate în producție, i s-a acordat toată atenția din partea colectivului de economiști din combinat, care a realizat ample și importante lucrări de normare a muncii, al căror scop a fost cunoașterea realităților fiecărui loc de muncă. Bazate pe cele mai noi principii de normare, studiile efectuate au contribuit la repartizarea justă, la dotarea locurilor de muncă cu personalul cel mai potrivit, atît din punct de vedere numeric, cît și din punctul de vedere al pregătirii, obținîndu-se și în acest fel rezultate frumoase pe linia creșterii productivității muncii.

Luînd ca bază pentru productivitatea muncii anul 1950, aceasta a crescut în anul 1960 de 1,5 ori, în anul 1970 de 2,4 ori pentru anul 1974 fiind prevăzută o creștere de 3 ori față de anul de bază.

Creșterea capacităților de producție existente, intrarea în funcțiune a unor obiective de investiții prin



D. Dinamica creșterii productivității muncii pînă în 1974.

asimilarea unor produse noi, au determinat creşterea substanţială a numărului de muncitori, cu 1695, în anul 1974, faţă de anul 1950.

A crescut mult în cursul anilor şi numărul inginerilor, tehnicienilor şi economiştilor.

Plecînd de la necesităţile actuale şi de perspectivă ale combinatului, s-a trecut la conceperea şi realizarea unui program de pregătire şi perfecţionare a cadrelor.

Fundamentarea programelor de formare şi de asigurare a necesarului de forţă de muncă s-a făcut pe baze ştiinţifice, urmărind continuu adaptarea lucrătorilor la specificul procesului de producţie, aflat într-o continuă modernizare şi perfecţionare.

Este firesc ca o producţie în continuă creştere şi diversificare să necesite cadre cu diverse orientări profesionale. De aceea, pentru noile obiective s-au întocmit planuri concrete de recrutare şi pregătire a personalului.

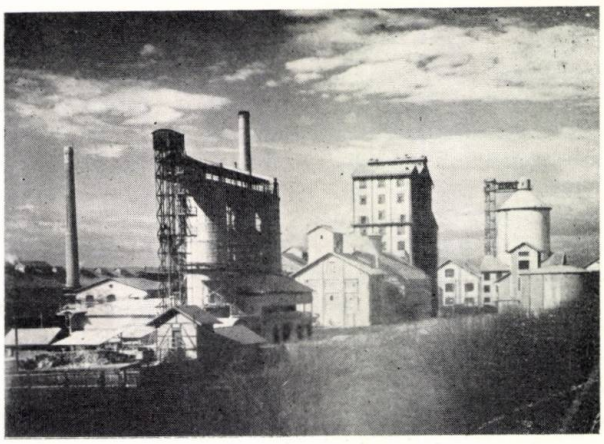
Centrul şcolar de chimie de pe lîngă combinat a dat, începînd cu anul 1950, promoţii de absolvenţi bine pregătiţi, cu largi vederi teoretice şi practice. Pe lîngă promoţiile de operatori în fabricarea sodei şi laboranţi în industria chimică, în funcţie de necesităţile uzinei, la şcoala profesională au fost pregătiţi lăcătuşi mecanici pentru utilaj chimic, mecanici pentru turbine şi cazane cu abur, electricieni de întreţinere şi reparatori şi, mai tîrziu, strungari.

Legătura strînsă, continuă, şcoală-producţie a permis elevilor nu numai însuşirea temeinică a meseriei, dar şi formarea încrederii în forţele proprii, a convingerii că menirea, scopul lor după absolvirea şcolii să fie bunul mers al producţiei.

Pentru a asigura funcţionarea maşinilor-unelte în toate schimburile, s-au calificat strungari şi prin forma de ucenicie la locul de muncă, astfel încît, în prezent, se realizează un indice de utilizare a maşinilor-unelte de peste 85%.

Necesarul de maiştri s-a asigurat, de asemenea, prin Centrul şcolar de chimie din Ocna Mureş, începînd cu anul 1958, pentru specialităţile maistru chimist pentru industria sodei şi maistru mecanic pentru industria chimică, iar din anul 1972 s-a înfiinţat un liceu de chimie cu două specialităţi.

Pentru a păstra legătura cu tot ce este nou în tehnica şi tehnologia actuală, în cadrul combinatului s-au organizat forme de perfecţionare (cursuri, programe, stagii de practică), pentru muncitori calificaţi, maiştri, tehnicieni, cadre din sectorul economic.



Secţie var-sodă calcinată (1945).

Cadrele cu pregătire superioară sînt cuprinse în programe la Academia Ştefan Gheorghiu, cursuri postuniversitare, Centrul de perfecţionare al Ministerului Industriei Chimice, doctorat.

Folosirea tuturor acestor forme a permis asigurarea întregului personal necesar pentru unitatea noastră, care, avînd o bună pregătire profesională, a contribuit la o exploatare şi întreţinere raţională a utilajelor, la creşterea productivităţii muncii, la îmbunătăţirea activităţii de conducere.

În acelaşi timp, Uzina de produse sodice Ocna Mureş, ca pionier al industriei chimice româneşti, a constituit baza de plecare pentru multe cadre de muncitori, maiştri şi ingineri spre alte platforme chimice din ţară sau pentru cadre care astăzi lucrează în institute de proiectare, ca specialişti în cadrul ministerului.

De asemenea, un aport important l-a adus colectivul combinatului la punerea în funcţiune a uzinei de sodă nr. 2 Govora.

Anul acesta, cînd se împlinesc 80 de ani de la înfiinţarea combinatului, colectivul de muncitori, ingineri, economişti şi tehnicieni îşi propune obţinerea unor rezultate deosebite în viitor şi realizarea cincinalului 1976—1980, prin intrarea în funcţiune a obiectivelor de investiţii care vor conduce la obţinerea unei producţii mult diversificată şi la un înalt nivel calitativ.

80 de ani de existenţă

Anul acesta, Combinatul de produse sodice din Ocna Mureş a împlinit 80 de ani de existenţă. Construit pe malul Mureşului, în apropierea zăcămîntului de sare, nu departe de masivul de calcar şi de nodul de cale ferată de la Războieni, combinatul a constituit, pe de o parte, sursa de aprovizionare cu sodă calcinată, caustică şi alte produse sodice ale industriei de sticlă, industriei siderurgice, industriei chimice şi textile, iar pe de altă parte, prima şcoală de formare a cadrelor din industria sodei. De aici au fost recrutaţi specialiştii pentru Uzina de produse sodice — Govora, specialişti pentru cercetarea şi proiectarea uzinelor de sodă.

Cu prilejul acestei aniversări, Combinatul de produse sodice — Ocna Mureş, în colaborare cu Consiliul naţional al inginerilor şi tehnicienilor, a organizat, între 23 şi 24 mai 1974, un simpozion — dezbatere tehnică — asupra problemelor actuale ale fabricării sodei amoniacale, simpozion la care au participat cadre din învăţămîntul superior, specialişti din Ministerul Industriei chimice, cercetare, proiectare, uzine şi centrale.

Au fost prezentate 10 referate: prognoza sodei amoniacale de ing. I. Săvulescu (Uzina de sodă — Govora); valorificarea carbonatului de calciu precipitat, deşeu în industria sodei caustice de un colectiv

condus de prof. C. Calistru (Institutul Politehnic — Iaşi); utilizarea bilanţurilor pentru conducerea procesului de carbonatare din linia de sodă amoniacală de prof. C. Calistru (Institutul Politehnic — Iaşi); recuperarea clorului din clorura de amoniu din leşia de filtru de ing. V. Iordache (IPROCHIM); date comparative între fabricile de sodă din România şi fabrica construită de specialiştii români în Iran de ing. Bănăţeanu (IPROCHIM); aspecte energetice în industria sodei de ing. C. Grigoriu (IPROCHIM); fabricarea oxidului de magneziu integrat cu fabricarea sodei calcinate de ing. A. Lazăr (IPUC); preocupări privind îmbunătăţirea calităţii produselor la Combinatul de produse sodice — Ocna Mureş şi căutarea căilor pentru optimizarea condiţiilor de calitate de chim. Letiţia Nemeş (CPSOM); aspecte privind calitatea apei industriale la Combinatul de produse sodice — Ocna Mureş de ing. I. Ursu (CPSOM); combaterea poluării mediului de ing. Panaitescu (IPROCHIM). În urma discuţiilor purtate, s-a aprobat un plan de măsuri având următoarele obiective:

— definitivarea documentaţiei în legătură cu îmbunătăţirea calităţii apei de răcire din Mureş, pentru a elimina efectele negative în instalaţiile de răcire, datorită impurităţilor acumulate de râu în amonte de uzina de sodă;

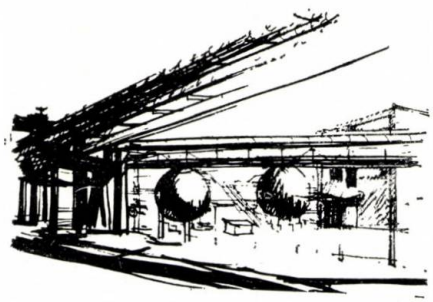
— continuarea studiilor, în colaborare cu Facultatea de chimie industrială din Iaşi, pentru valorificarea carbonatului de calciu, deşeu de fabricaţie;

— întocmirea documentaţiei şi măsuri pentru realizarea unei automatizări avansate a proceselor de fabricaţie la uzinele Ocna Mureş şi Govora şi, în special, la automatizarea încărcării cuptoarelor de var, extracţia varului, apoi automatizarea procesului de absorbţie şi distilaţie, carbonatare-precipitare, presiunea pe calcinatoare etc.;

— realizarea instalaţiei-pilot pentru oxidul de magneziu, în vederea stabilirii procesului optim de fabricare;

— studii în vederea îmbunătăţirii gradului de utilizare a energiei — aburi, energie electrică, în special prin introducerea de cazane recuperatoare de joasă presiune la calcinatoare, folosirea termocompresiei la evaporarea sodei caustice, pentru asigurarea unei presiuni optime, acţionarea turbocompresoarelor şi compresoarelor cu piston cu electromotoare, care vor duce la o utilizare mai raţională şi economică a energiei electrice;

— în colaborare cu Facultatea de chimie industrială din Iaşi să se întocmească un bilanţ termic în procesul de carbonatare. În urma discuţiilor purtate pe marginea referatelor ce s-au prezentat, consfătuirea s-a transformat într-o dezbatere amplă, care a analizat procesele de fabricaţie a sodei, propunerile urmînd să fie transpuse în faptă de către cele două uzine, în vederea ridicării nivelului tehnic al producţiei şi productivităţii muncii.



Nela Rădulescu şi T. Crişan

Separarea prin rectificare a componentului orto- de paradiclorbenzen

Alături de monoclorbenzen, folosit în sinteza DDT-ului prin reacţionare cu cloral, la clorurarea benzenului rezultă produşi de clorurare mai înaintată, dintre care, în special orto- şi paradiclorbenzenul.

Separarea acestor doi izomeri, orto- şi paradiclorbenzenul, prin procedeele aplicate curent industrial — cristalizare la temperatură scăzută — asigură obţinerea componentului para — de peste 99%, iar ortodiclorbenzenului de numai 70% puritate.

solicitată la utilizarea tot mai largă a ortodiclorbenzenului au impus încercarea separării lor prin rectificare.

1. *Proprietăţile fizice mai importante* ale celor 2 componenţi:

— ortodiclorbenzenul este un produs uleios, incolor cu p.f. (760 mm Hg) 179,3 — 180,6°C.

El prezintă următoarea curbă de tensiune de vapori:

Presiune, mm Hg	760	755	745,2	18	15	14
Temperatura de fierbere	180,3	179	178,7	86	85	65,8

Densităţile şi indicii de refracţie la diferite temperaturi:

Temperatura, °C	25	20	15	22	17
Densitate, d_4	1,2965	1,3058	1,3104	—	—
Indice refracţie n_D	1,5486	1,5513	1,55293	1,5518	1,5532
Punct de congelare	—16,7°C				

Ortodiclorbenzenul este foarte puţin solubil în apă şi formează cu paradiclorbenzenul, la temperatura de —23,4°C, un eutectic, conţinînd 86,7% izomer orto.

— Paradiclorbenzenul este un produs solid incolor, aproape insolubil în apă (0,077 g la 1000 g apă la 30°C), uşor solubil în eter, benzen, cloroform etc. avînd şi următoarele caracteristici:

punct de topire	53,15°C
punct de fierbere	174,3°C
greutate specifică	1,46 g/cm³

2. *Aparatura de laborator utilizată*

Pentru separarea ortodiclorbenzenului de paradiclorbenzen s-a folosit un sistem de rectificare (fig. 1) format dintr-o coloană de rectificare cu umplutură echivalentă a 40 de talere teoretice, condensator cu reflux, sistem de colectare, blaz de distilare şi sistem de încălzire a blazului etc. Instalaţia este prevăzută cu posibilităţi de realizare şi menţinere a vidului necesar rectificării. Condensatorul a fost termostatat la +60°C, pentru evitarea coagulării paradiclorbenzenului.

3. *Modul de lucru*

S-a încărcat blazul cu produs, s-a etanşat sistemul de rectificare, s-a asigurat răcirea la condensator şi s-a pornit încălzirea. S-a menţinut coloana la reflux.

Diferenţa temperaturilor de fierbere de 6°C între cei doi componenţi, ca şi puritatea de peste 70%

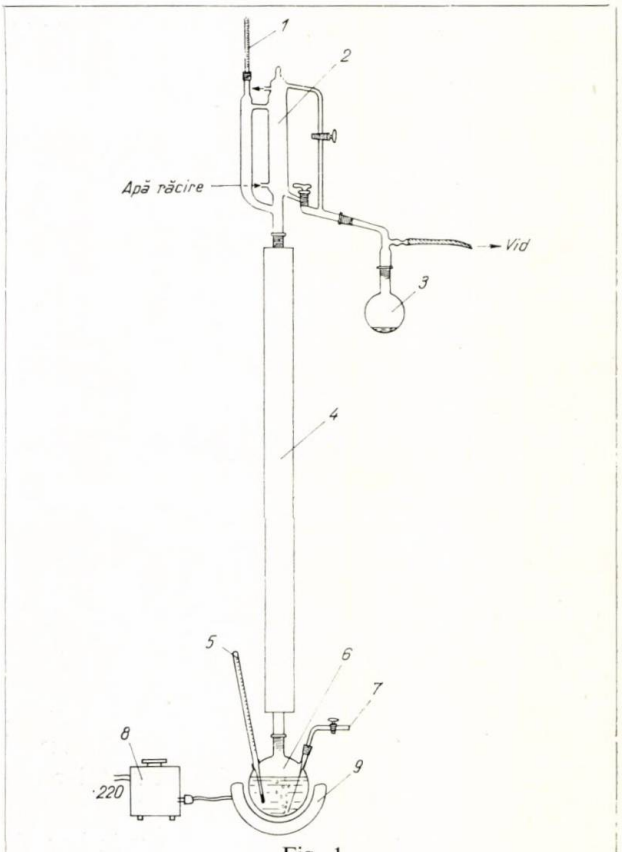


Fig. 1.

1 — termometru; *2* — cap distilare cu condensator şi reflux: *3* — balon colectare; *4* — coloană distilare; *5* — termometru; *6* — blaz distilare; *7* — capilară fierbere; *8* — autotransformator; *9* — sistem de încălzire.

Tabela 1

MATERIA PRIMĂ CU ANALIZA RESPECTIVĂ

COMPONENT	% gr.	M. gr. moleculară	K mol. număr	Fracţii molare	% molare
Monoclorbenzen	0,001	112,5	0,0001	0,0001	1,01
Paradiclorbenzen	55,845	147	0,380	0,5614	56,14
Ortodiclorbenzen	42,700	147	0,290	0,4265	42,65
Triclorbenzen	1,454	181	0,008	0,0120	1,20
Total:	100,000		0,6781	1,0000	100,00

Tabela 2

PARADICLORBENZEN

COMPONENT	% gr.	M. gr. moleculară	K mol. număr	Fracţii molare	% molare
Monoclorbenzen	0,135	112,5	0,0012	0,0018	0,18
Paradiclorbenzen	77,037	147	0,5240	0,7696	76,96
Ortodiclorbenzen	22,828	147	0,1555	0,2286	22,86
Total:	100,000		0,6807	1,0000	100,00

Tabela 3

ORTODICLORBENZEN

COMPONENT	% gr.	M. gr. moleculară	K. mol. număr	Fracţii molare	% molare
Paradiclorbenzen	3,601	147	0,0245	0,0366	3,66
Ortodiclorbenzen	88,987	147	0,6045	0,9022	90,22
Triclorbenzen	7,412	181	0,0410	0,0612	6,12
Total:	100,000		0,6700	1,0000	100,00

Tabela 4

CROMATOGRAME CU PURITĂŢI DE COMPONENŢI REALIZATE

COMPONENT	Distilarea I		Distilarea II		Distilarea III	
	% gr.	% gr.	% gr.	% gr.	% gr.	% gr.
Monoclorbenzen	0,029	0,135	0,024	0,052	0,135	—
Paradiclorbenzen	16,100	77,037	21,501	77,848	77,037	3,601 triclorbenz.
Ortodiclorbenzen	83,871	22,828	78,475	22,100	22,828	88,987 + 7,412

total timp de trei ore, pentru intrare în regim. S-au colectat apoi fracţiunile, în funcţie de temperatură, cu un reflux de peste 10 : 1 şi la o presiune remanentă de 200 mm Hg, colectîndu-se la vîrf paradiclorbenzenul în intervalul (125—132°C), ortodiclorbenzenul rămînînd în blaz.

Compoziţia materiei prime şi a produşilor de rectificare este dată în tabelele 1—4.

În tabela 4 sînt prezentate rezultatele unor trei distilări succesive, pentru verificarea reproductibilităţii datelor. În continuare, tot calculul s-a făcut pentru distilarea a III-a.

Gradul de recuperare al componenţilor rectificaţi a fost de 67% gr. pentru paradiclorbenzen şi 66% pentru ortodiclorbenzen.

Folosindu-se relaţiile Fenske, diagrama Gilliland şi volatilitatea relativă α, s-a calculat şi s-a determinat grafic curba de echilibru şi numărul de talere teoretice luîndu-se ca date de bază în calcul rezultatele de laborator şi considerîndu-se amestecul celor doi componenţi ca un amestec binar ideal.

S-a calculat volatilitatea relativă α după relația:

$$\log \alpha = \frac{T\infty}{2} \log \frac{P\infty}{\pi} \left[\frac{1}{T_{n1}\ (T\infty - T_{n2})} + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{T_{n2}\ (T\infty - T_1)} \right] DT_n$$

$T\infty$ = 1900°K
$P\infty$ = 30,5 ata = $2{,}32 \times 10^4$ mm Hg
T_{n1} = 358°K
T_{n2} = 364°K
DT_n = 6
α = 1,1

În funcție de α, s-a calculat curba de echilibru (X, Y), folosindu-se relația:

$$Y = \frac{X}{1 + (\alpha - 1)\ x}$$

α	X	αX	$1 + (\alpha - 1)x$	Y
1,1	0,05	0,055	1,005	0,0545
	0,10	0,110	1,010	0,109
	0,20	0,220	1,020	0,216
	0,30	0,330	1,030	0,320
	0,40	0,440	1,040	0,423
	0,50	0,550	1,050	0,523
	0,60	0,660	1,060	0,623
	0,70	0,770	1,070	0,720
	0,80	0,880	1,080	0,815
	0,90	0,990	1,090	0,907
	0,95	1,045	1,095	0,955

Curba de echilibru este prezentată în figura 2.

S-a calculat numărul minim de talere (N min) și refluxul minim (R min), folosindu-se relațiile:

$$N \text{ min} = \frac{10 \text{ g} \left(\frac{xp}{1 - xp} \right) - \log \frac{xb}{1 - xb}}{\log \alpha} - 1$$

$$R \text{ min} = \frac{x\ p - \left[\frac{\alpha \times f}{1 + xf(\alpha - 1)} \right]}{\frac{\alpha \times f}{1 + xf(\alpha - 1)} - x\ f}$$

S-a obținut:
$N = 48$
R min = 8

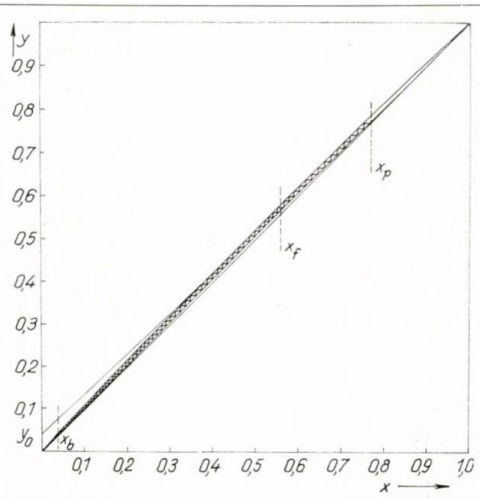


Fig. 2. Curba de echilibru: paradiclorbenzen — ortodiclorbenzen: π=200 mm Hg; 15 TT — zona concentrare; 58 TT zona epuizare

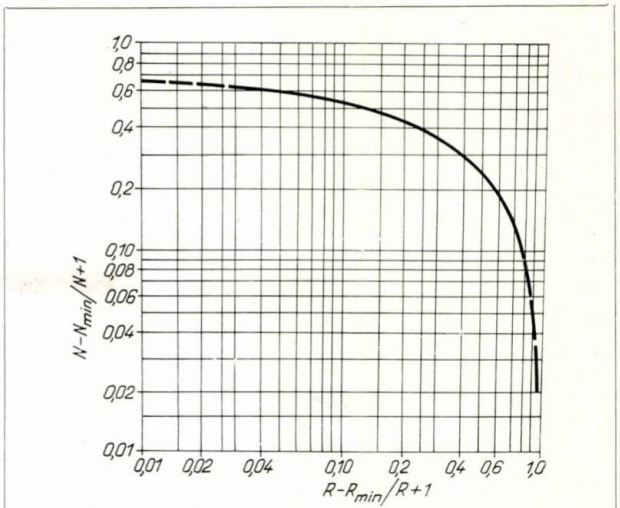


Fig. 3. Determinarea numărului de talere din R_{min} și N_{min} după Gilliland

xf este fracția molară a componentului mai ușor în alimentare = 0,5614.

xp — fracția molară a componentului mai ușor în vîrf = 0,7696.

xb — fracția molară a componentului mai ușor în blaz 0,366.

În continuare, funcție de diagrama Gilliland (fig. 3), se calculează curba Reflux, funcție de numărul de talere și se estimează (fig. 4).

Refluxul optim = 11.

Se calculează Y_0 (linia de operare) = $\frac{xp}{R+1}$ = = 0,064 și pe curba de echilibru grafic se găsesc necesarul de talere teoretice pentru separarea ortodiclorbenzenului de paradiclorbenzen, în funcție de refluxul optim la o materie primă dată.

S-au găsit 15 talere teoretice pentru zona de concentrare și 58 talere teoretice pentru zona de epuizare.

Diferența mare de număr de talere teoretice pentru aceeași separare între distilare discontinuă experimentală (40 TT) și cea continuă calculată (15+58 = 73 TT) se explică prin diferența de reflux. Refluxul optim din calcul 11/1. În partea experimentală s-a indicat peste 10/1, fiind, de fapt, mai mare de 11/1, deoarece la sistemul acesta de măsurare a refluxului nu se poate preciza un reflux mai mare de 10/1.

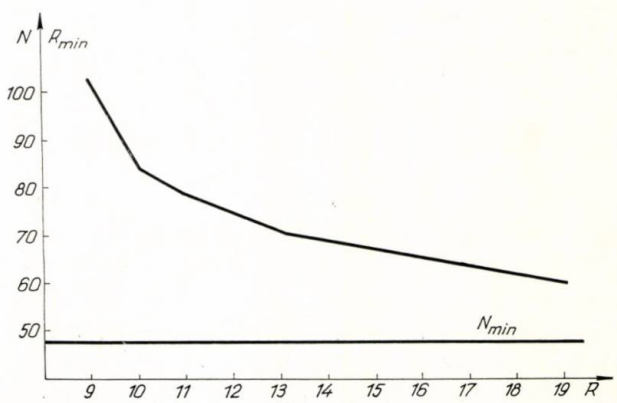


Fig. 4. p-diclorbenzen-o-diclorbenzen. π=200 mm Hg.

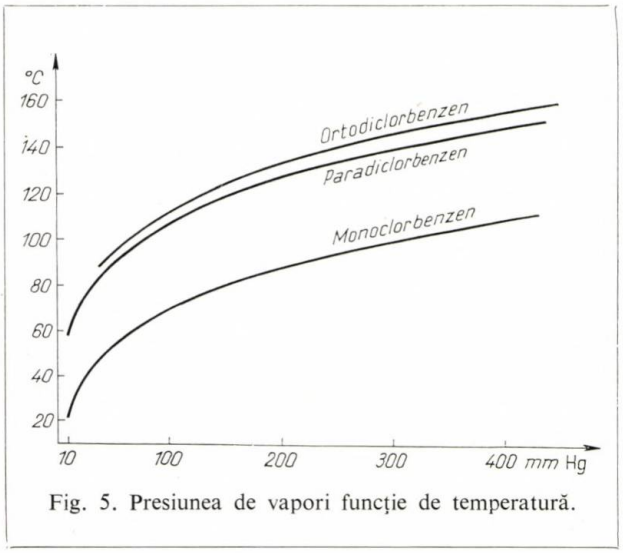


Fig. 5. Presiunea de vapori funcție de temperatură.

Tabela 5

CENTRALIZATOR DE DATE PRIVIND SEPARAREA ORTODICLORBENZENULUI DE PARADICLORBENZEN

xp % molare vîrf	0,7696
xb % molare	0,0366
xf % molare alimentare	0,5614
Volatilitatea relativă α	1,1
Refluxul optim	$R = 11:1$
Talere teoretice zona concentr.	15
Talere teoretice zona epuiz.	58
Grad de recuperare ortodiclorbenzen	66% gr.
Grad de recuperare paradiclorbenzen	67% gr.
Număr total talere teoretice	73
Puritate paradiclorbenzen % gr.	77,037 impurificat cu 22,83% ortodiclorbenzen;
Puritate ortodiclorbenzen, % gr.	= 88,98 impurificat cu 7,42% triclorbenzen

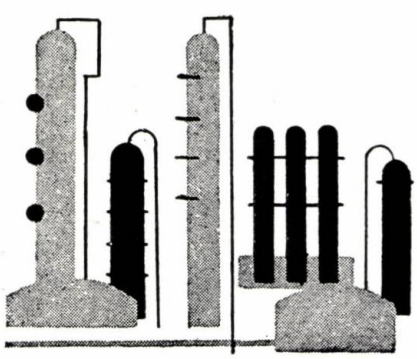
Concluzii

1. S-au stabilit condițiile de separare a ortodiclorbenzenului de paradiclorbenzen prin rectificare, asigurîndu-se o puritate de minimum 88% izomeri orto față de 70%, cît se obține prin cristalizare la rece.

2. Separarea de puritate înaltă a ambilor componenți orto și paradiclorbenzen se poate realiza prin combinarea celor două procedee: rectificare-cristalizare.

Bibliografie

1. R o b u, V. I. Distilare fracționare, 1963, Ed. tehnică.
2. H e r o u t, V. Tehnica lucrărilor de lab. 1959, Ed. tehnică. Spravocinik Himica 1—3, 1965. Izdatelstvo himia.



Cornelia Leonte, C. Calistru, St. Ritter şi Livia Ifrim

Cercetarea procesului de descompunere a clorurii de amoniu cu var obţinut prin descompunerea carbonatului de calciu precipitat

În instalaţiile clasice de fabricare a sodei calcinate prin procedeul amoniacal rezultă, în urma separării bicarbonatului de sodiu, o soluţie care, în medie, conţine 180—200 g NH_4Cl/l, 70—80 g NaCl/l, 90—100 g NH_4HCO_3/l, 6—8 g $NaHCO_3$/l etc.

Într-una din etapele de prelucrare, soluţia este tratată în vederea descompunerii clorurii de amoniu cu lapte de var, care conţine aproximativ 250 g CaO/l. Varul necesar pentru prepararea laptelui de var se obţine prin descompunerea calcarului [1, 2, 3]. Într-o unitate de produse sodice consumul de bioxid de carbon şi de var este echilibrat, astfel încît ambele produse rezultate din descompunerea calcarului se pot utiliza eficient.

În prezent, în procesul general de integrare a diferitelor ramuri industriale, instalaţiile de sodă se construiesc şi în unităţi mari cu structură complexă, în care apar noi consumatori de var de calitate superioară. Astfel, se modifică raportul dintre var şi bioxid de carbon şi se creează necesitatea consumului de calcar numai pentru obţinerea varului, fapt care duce la creşterea preţului de cost al acestuia.

În vederea stabilirii condiţiilor de îmbunătăţire a bilanţului varului în unităţile de produse sodice, în lucrarea de faţă se cercetează posibilitatea şi condiţiile de realizare a procesului de descompunere a clorurii de amoniu cu var rezultat din descompunerea carbonatului de calciu precipitat, deşeu în instalaţia de caustificare. Literatura de specialitate nu menţionează o astfel de valorificare a carbonatului de calciu precipitat [4].

Cercetarea experimentală

Cercetarea posibilităţii şi eficienţei procesului de descompunere a clorurii de amoniu cu var rezultat la descompunerea termică a carbonatului de calciu precipitat s-au urmărit prin viteza de stingere a varului şi gradul de transformare a clorurii de amoniu în diferite condiţii de experienţă.

În vederea cunoaşterii comportării la stingere în instalaţia, şi cu metoda propusă pentru testare [5], s-a determinat creşterea de temperatură în timp pentru diferite condiţii de obţinere a varului şi diferite condiţii de stingere. Astfel, s-a utilizat varul rezultat prin descompunerea termică a carbonatului de calciu precipitat la temperaturile de 900, 1 000, 1 100°C şi la duratele de 1; 2; 3 1/2 ore. Astfel, s-a determinat viteza de stingere pentru varul obţinut în fiecare din aceste condiţii. Rezultatele obţinute sînt prezentate sub forma diagramelor care arată creşterea de temperatură în timp, prezentată în figura 1*a*, 1*b*, şi 1*c*.

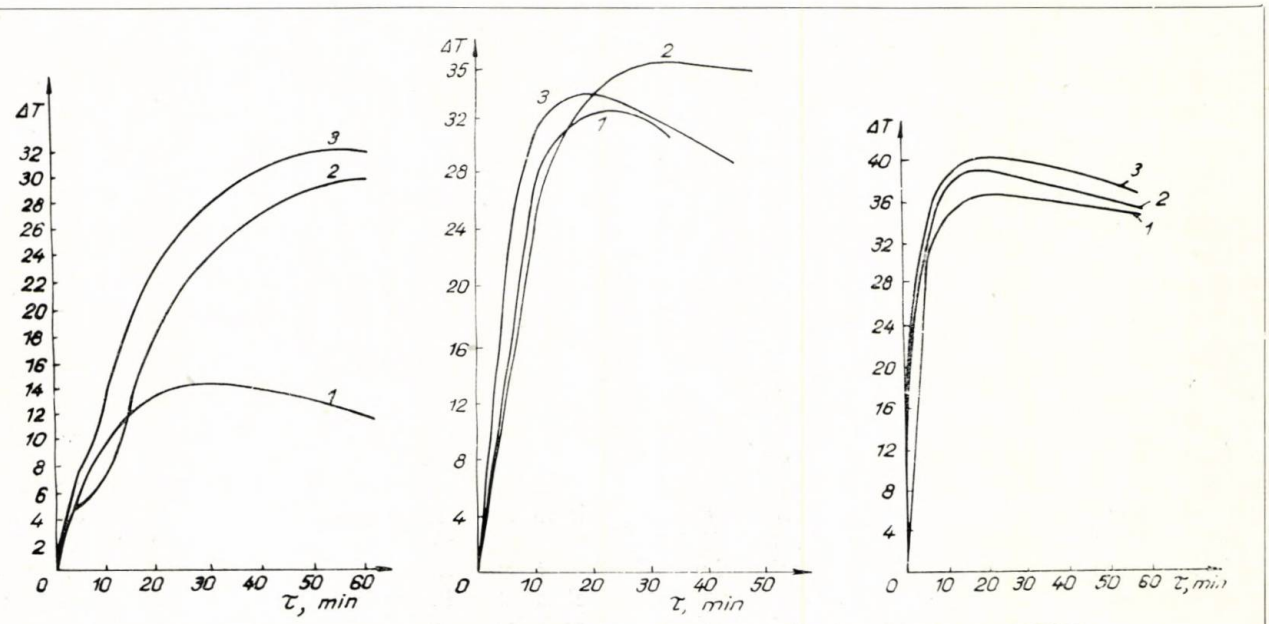


Fig. 1. Viteza de stingere în apă, a varului ars la: *a* — 900°C; *b* — 1000°C; *c* — 1500°C: *1* — 1 oră; *2* — 2 ore; *3* — 3 1/2 ore.

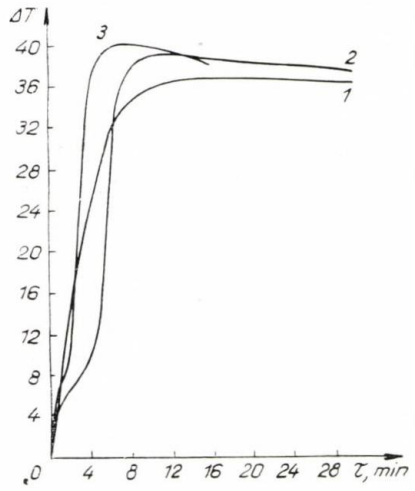


Fig. 2. Viteza de stingere a varului în apă și în soluție reziduală:
1 — apă; *2* — sol. rez. 8,0% $CaCl_2$; *3* — sol. rez. 15,0% $CaCl_2$.

Diagramele prezentate, comparate cu datele din literatură, arată că duratele de atingere a temperaturii maxime pentru varul obținut din carbonatul de calciu precipitat sînt de același ordin ca și pentru varul obținut din calcar [6]. Din cadrul aceloraşi date se constată, de asemenea, că viteza de stingere a varului depinde de temperatura și durata de calcinare și că, în cadrul condițiilor cercetate, vitezele maxime se obțin la descompunerea carbonatului de calciu precipitat, uscat în prealabil, la temperatura de 1100°C și durata de 2—3 ore.

Analizînd posibilitatea reutilizării soluției reziduale pentru stingerea varului și deci, a obținerii unei soluții mai concentrate în clorură de calciu, s-a determinat, comparativ, viteza de stingere a varului provenit din carbonatul de calciu precipitat în apă și în soluții reziduale cu concentrații crescînde în clorură de calciu. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 2.

Din diagramele menționate se constată că viteza de stingere a varului în soluție reziduală este mai mare decît viteza de stingere în apă, pentru toate tipurile de soluții folosite în experiență; mai mult, în intervalul de valori cercetat viteza de stingere crește la creșterea concentrației soluției reziduale. Aceste rezultate confirmă, de altfel, o serie de rezultate anterioare [7]. Se poate conchide, astfel, că varul rezultat din descompunerea carbonatului de calciu precipitat se poate stinge în bune condiții și, în același timp, că pentru stingere se poate utiliza soluția reziduală, realizîndu-se recircularea unei părți a acesteia în circuitul de fabricație.

În continuare, s-a cercetat procesul de descompunere a clorurii de amoniu în soluții corespunzătoare sistemului binar NH_4Cl—H_2O, cu concentrația de 170 g NH_4Cl/l, la temperatura de 95°C, utilizîndu-se var solid, lapte de var, obținut prin stingere cu apă, și lapte de var, obținut la stingere cu soluție reziduală, cu concentrația de 80% $CaCl_2$ și 4,5% NaCl. Varul, respectiv laptele de var, s-a adăugat în cantitate corespunzătoare activității acestuia (determinată în prealabil) și asigurîndu-se un exces de 3—4 D.N. CaO la litru.

Datele experimentale s-au obținut în instalația prezentată într-o lucrare anterioară [5].

Instalația este alcătuită din reactorul de descompunere, sistemul de amestecare a masei de reacție, sistemul de realizare a temperaturii și ansamblul de preluare a probelor și de separare a soluției.

Reactorul experimental este reprezentat de un vas metalic, protejat prin emailare, cu fund plat, fără pereți despărțitori și cu capacitatea de 2 l. Agitatorul este reprezentat dintr-o paletă dreaptă, confecționată din sticlă, introdusă în reactor central prin intermediul unei închideri hidraulice. Viteza de amestecare s-a stabilit prin probe preliminare efectuate într-un reactor de sticlă, astfel încît să se asigure amestecarea uniformă a masei de reacție, și ea a fost de 650 ture/minut. Pentru a facilita desorbția amoniacului, reactorul s-a menținut la o depresiune de 5—7 mm col. H_2O, realizată cu ajutorul unei trompe de vid. Evoluția transformărilor din masa de reacție a fost urmărită prin determinarea gradului de transformare a clorurii de amoniu, descris prin relația:

$$\eta_{NH_4Cl} = \frac{n^0_{NH_4Cl} - n_{NH_4Cl}}{n^0_{NH_4Cl}} = \frac{m^0_{[\,]l}\,\bar{x}^0_{NH_4Cl} - m_{[\,]l}\,\bar{x}_{NH_4Cl}}{m^0_{[\,]l}\,\bar{x}^0_{NH_4Cl}}$$

unde:

n este numărul de moli de component;
$\bar{x}$ — fracția masică a componentului;
$m_{[\,]l}$ — masa fazei lichide.

În scopul obținerii mărimilor necesare pentru calcul, la intervale de timp determinate, cu ajutorul unor pipete speciale, s-au preluat probe, care s-au filtrat imediat la un filtru de vid.

În soluția obținută s-a determinat conținutul în calciu, prin metoda complexometrică, și conținutul în clor total, prin metoda argintometrică. Pentru verificarea rezultatelor, în soluția finală, s-a determinat și conținutul în amoniac legat [8].

Efectuînd determinările în condițiile menționate, s-au obținut valori foarte ridicate ale gradului de transformare a clorurii de amoniu la durate mici, astfel încît s-a renunțat la trasarea curbelor cinetice. Astfel, în situația utilizării varului solid, după o durată de trei minute, gradul de transformare a clorurii de amoniu a atins valori cuprinse între 0,995—1,00, concentrația finală în amoniac legat fiind de ordinul a 0,006 g NH_3 legat/l.

În cazul utilizării laptelui de var obținut prin stingerea cu apă, s-au obținut valori ale gradului de transformare a clorurii de amoniu de 0,96—0,98, după 6—8 minute, conținutul în amoniac legat din soluția finală fiind 0,05 g NH_3 legat/l.

În cazul utilizării laptelui de var stins cu soluția reziduală, s-a determinat numai conținutul în amoniac legat din soluția finală, care a fost de 0,036 g NH_3 legat/l, după o durată de numai 7 minute.

O verificare suplimentară a datelor obținute s-a efectuat în laboratorul unei uzine de produse sodice, realizînd descompunerea cu soluția reală introdusă în amestecător. Razultatele au confirmat justețea datelor deja obținute.

Cercetările întreprinse arată deci, că, atît prin valorile vitezei de stingere, cît şi ale gradului de transformare a clorurii de amoniu, varul obţinut prin descompunerea termică a carbonatului de calciu precipitat, rezultat la caustificare, poate fi utilizat în foarte bune condiţii pentru recuperarea amoniacului.

Creşterea vitezei de stingere a varului la stingerea cu soluţie reziduală, în situaţia realizării aceleiaşi durate pentru atingerea gradului final de descompunere a clorurii de amoniu, creează posibilitatea obţinerii soluţiilor mai concentrate de clorură de calciu şi, prin aceasta, micşorarea volumului de soluţie deversat şi, eventual, condiţii mai bune de recuperare a acesteia.

Rezultatele obţinute justifică propunerea de utilizare a întregii cantităţi de carbonat de calciu rezultat la caustificare pentru obţinerea varului necesar recuperării amoniacului din soluţia de la filtre.

Concluzii

1. S-a cercetat posibilitatea utilizării varului rezultat la descompunerea carbonatului de calciu precipitat pentru descompunerea clorurii de amoniu din soluţia de la filtre.

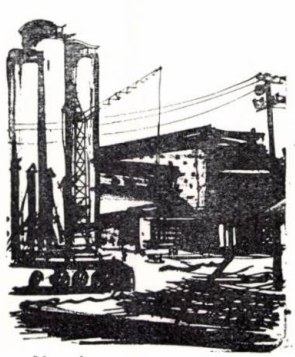
2. În acest scop, s-a determinat viteza de stingere a varului, obţinut în anumite condiţii, în apă şi soluţie reziduală de diverse concentraţii. Pe baza determinărilor s-au stabilit temperatura şi durata de descompunere pentru realizarea unei viteze maxime de stingere. S-a stabilit, de asemenea, că viteza de stingere în soluţie reziduală este mai mare decît în apă.

3. S-a determinat viteza de descompunere a clorurii de amoniu cu var solid, lapte de var obţinut prin stingerea în apă şi lapte de var obţinut prin stingerea în soluţie reziduală. Rezultatele obţinute atestă posibilitatea realizării vitezelor ridicate de descompunere.

Pe această bază, se propune utilizarea carbonatului de calciu rezultat la caustificare pentru obţinerea varului necesar descompunerii clorurii de amoniu.

Bibliografie

1. Calistru, C., Leonte, C., Tehnologia substanţelor anorganice Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.
2. Mikulin, G. I., Poleakov, E. A., Distilarea în industria sodei I.D.T. Bucureşti, 1968.
3. Baynton, R. S., Chemistry and Technology of Limm and Limestone Interscience Publication, London, 1967.
4. Peteu, I. Dimitriu, N., Manufacture of soda. Ed. did. şi ped. Bucureşti, 1967.
5. Calistru, C., Leonte, C., Ifrim, L., Ritter, St., Niţu, I., Rev. Chim., 25, nr. 1, 1975, p. 21.
6. * * * STAS, 254-68; 3910-68.
7. Leonte, C., Buletinul Institutului politehnic Iaşi, 1962, VIII (XII), f. 3—4 p. 121.
8. Liteanu, C. Chimie analitică. Volumetria, E.D.P. Bucureşti, 1972.



M. Ienciu, N. Panait și I. Constantin

Cinetica procesului de desiliciere a soluțiilor de aluminat obținute la fabricarea aluminei

Profunzimea teoretică posibilă a procesului de desiliciere este determinată de solubilitatea reală a silicei și compușilor săi, în soluțiile de aluminați, iar eficacitatea acestei operații depinde de viteza de apropiere a solubilității metastabile de cea reală. Varietatea tehnologiilor de desiliciere a soluțiilor de aluminați este determinată de necesitatea de a reduce solubilitatea reală a silicei cu mărirea concomitentă a vitezei de depunere a acesteia în prezența unor adaosuri sau numai a intensifica procesul fizic de separare a silicei fără schimbarea solubilității reale prin creșterea vitezei de agitare, mărirea cantității de amorsă etc.

Din cercetările efectuate rezultă că dependența solubilității reale a SiO_2 în soluții de aluminat în funcție de temperatură are un caracter complicat figura 1, mai ales în prezența unor conținuturi ridicate de Al_2O_3 și în lipsa Na_2O liber în soluții. Creșterea temperaturii de la 98°C pînă la 125°C duce la scăderea solubilității SiO_2 în soluții cu 50, 70, 90 g/l Al_2O_3. La creșterea în continuare a temperaturii pînă la 150°C se constată o mărire a solubilității acesteia. O astfel de dependență a solubilității SiO_2 de temperatură se explică prin compoziția complexă a compușilor săi în soluție. Se poate presupune că silicea și compușii săi în soluțiile de aluminat se găsesc de la forma coloidală pînă la cea ionică simplă, între care există echilibru, conform schemei:

$$\underset{\text{(ionic sau molecular)}}{SiO_2} \overset{I}{\rightleftarrows} \underset{\text{(coloidal)}}{SiO_2} \overset{II}{\rightleftarrows} \underset{\text{(precipitat)}}{SiO_2}$$

Pe baza acestei scheme, cu creșterea temperaturii se poate considera că partea coloidală solubilă a SiO_2 se micșorează pe seama deplasării echilibrului I spre stînga și a echilibrului II spre dreapta și, ca urmare, solubilitatea totală a SiO_2 scade. Mărirea, în continuare, a temperaturii favorizează trecerea SiO_2 din precipitat în soluție cu restrîngerea treptată a procesului de coagulare, ceea ce duce la creșterea solubilității silicei în soluție.

Așa cum se constată în figura 1, mărirea conținutului de Na_2O_k schimbă puțin solubilitatea silicei și compușilor săi în soluții cu 50 g/l Al_2O_3 și 30—50 g/l Na_2O_k. La creșterea conținutului de Al_2O_3 și la scăderea conținutului de Na_2O_k, mărirea solubilității silicei este mult mai accentuată la ridicarea temperaturii de la 125 la 150°C. Totuși, în condițiile industriale, pentru a se accelera procesul de desiliciere în lipsă de adaosuri, este necesar ca acesta să se efectueze la temperaturi ridicate în autoclave, întrucît, dacă temperatura este sub 100°C, nu se pot obține soluții cu modul de silice cerut în practică numai la o durată de desfășurare de peste 6 ore.

Numeroase studii, precum și practica fabricării aluminei au arătat că prezența unor substanțe chimice în soluțiile de aluminat au o influență pozitivă asupra profunzimii procesului de desiliciere a acestora. Dintre aceste adaosuri, mai mult studiate și utilizate în procesul industrial de desiliciere a soluțiilor de aluminat sînt: oxidul de calciu, șlamul roșu, gri și alb, carbonatul și sulfatul de sodiu. În același timp,

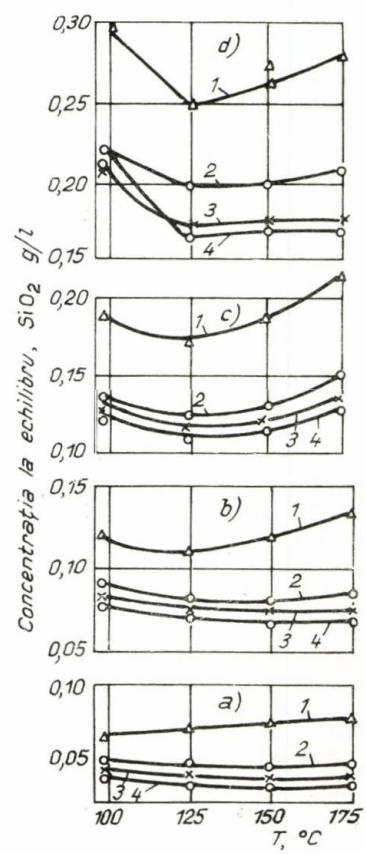


Fig. 1. Politermele de solubilitate SiO_2 în soluția de aluminat cu $\alpha_k = 1,8$ și la diferite concentrații de Al_2O_3 g/l:
a — 30; *b* — 50; *c* — 70; *d* — 90. Conținutul de Na_2O g/l: *1* — fără Na_2O_c; *2* — 10; *3* — 30; *4* — 50.

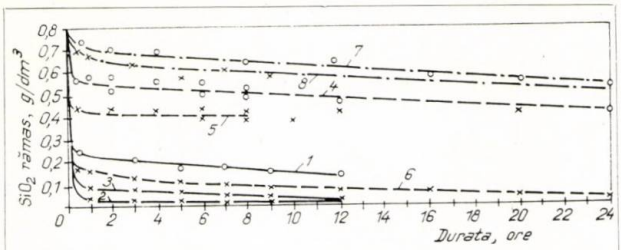


Fig. 2. Influenţa concentraţiei de Na_2O asupra cineticii de desiliciere profundă a soluţiei de aluminat, g/dm³:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Al_2O_3	47	47	47	65	65	65	140	140
Na_2O	80	140	160	80	140	160	140	160

Condiţiile de experimentare: t = 98°C; dozare CaO 10 g/dm³.

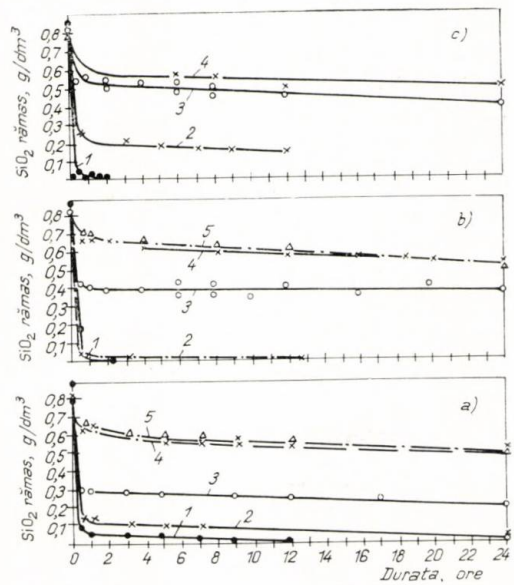


Fig. 3. Influenţa concentraţiei de Al_2O_3 asupra cineticii de desiliciere profundă a soluţiei de aluminat, g/dm³:

Curbele	*a* (160 g/dm³ Na_2O)	*b* (140 g/dm³ Na_2O)	*c* (80 g/dm³ Na_2O)
1	50	30	26
2	65	47	47
3	74	65	65
4	100	100	100
5	140	140	

Condiţii de experimentare: t = 98°C; dozare CaO 10 g/dm³.

s-au pus în evidenţă acţiunea pozitivă a prafului de la sinterizare care accelerează puternic procesul de desiliciere, precum şi a adaosurilor de oxid activ de magneziu, compuşi de fier etc. În schimb, prezenţa potasei sau a sărurilor de potasiu duc la inhibarea procesului de desiliciere.

Alegerea unuia sau altuia din adaosuri la desilicierea soluţiilor de aluminat este determinată atit de cheltuielile făcute pentru obţinerea lor, cît şi de influenţa pe care o au asupra pierderilor de alumină şi alcalii în timpul desfăşurării procesului.

Oxidul de calciu. Toate adaosurile, exceptînd şlamul alb, într-o formă sau alta, reacţionează cu soluţia de aluminat şi cu compuşii silicei prezenţi. Astfel, oxidul de calciu formează aluminosilicatul de calciu, care are o solubilitate mai mică decît aluminosilicatul de sodiu, fapt ce permite precipitarea silicei. Simultan, oxidul de calciu îndeplineşte şi rolul de accelerator al procesului de cristalizare a aluminatului de sodiu. Acest lucru a determinat ca la unele uzine, desilicierea să se desfăşoare cu adaosuri mici de oxid de calciu de ordinul 0,29g CaO pentru 1 g SiO_2, ceea ce corespunde aproximativ la 0,5—0,6 g/CaO la un litru de soluţie. Dar, astfel de adaosuri au o mică influenţă asupra procesului de desiliciere. Pentru realizarea, însă, a unei desilicieri avansate a soluţiilor de aluminat, sînt necesare adaosuri mari de var de pînă la 10 g CaO/l, ceea ce reprezintă un exces de 500—700%, faţă de necesarul interacţiunii cu silicea dizolvată. Însă, o dată cu mărirea adaosului de oxid de calciu, cresc şi pierderile de alumină, care se separă nu numai ca aluminosilicat de calciu, ci şi sub formă de hidroaluminat de calciu ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$).

Efectul pozitiv al oxidului de calciu a permis trecerea pe scară industrială la efectuarea operaţiei de desiliciere în două trepte, asigurînd obţinerea unei alumine cu conţinut scăzut nu numai în silice, ci şi în alcalii.

Din analiza datelor sistemului $Na_2O—Al_2O_3—CaO—SiO_2—H_2O$ se constată existenţa a două domenii bine conturate; în primul domeniu, precipitatele obţinute conţin $Ca(OH)_2$ şi hidrosilicaţi de calciu, avînd compoziţia $CaOnSiO_2 \cdot pH_2O$, iar în al doilea domeniu, se formează $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ şi hidroaluminosilicat de calciu cu compoziţia $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$.

Ca urmare, pentru primul domeniu procesul de desiliciere se poate reprezenta prin reacţia:

$$Na_2SiO_3 + Ca(OH)_2 + nH_2O \rightleftarrows CaSiO_3 \cdot nH_2O + 2NaOH.$$

În al doilea domeniu (unde, de altfel, se obţin soluţii cu un grad înalt de desiliciere), silicea din soluţii nu interacţionează cu $Ca(OH)_2$ liber, ci cu hidroaluminatul de calciu ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$), formînd hidrogranaţi de compoziţia $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$.

Avînd în vedere că soluţiile de aluminat, rezultate după prima treaptă de desiliciere, corespund celui de-al doilea domeniu, este interesant să se urmărească cinetica procesului la diferite concentraţii de Na_2O şi Al_2O_3 (fig. 2, 3). Se constată că, o dată cu creşterea conţinutului de Al_2O_3 la concentraţii constante de CaO; Na_2O şi SiO_2, gradul de desiliciere a soluţiilor scade. Această concluzie este cu atît mai evidentă, cu cît compoziţia soluţiei respective este mai îndepărtată de starea de echilibru. Creşterea conţinutului de Na_2O_k în soluţia de aluminat permite mărirea gradului de desiliciere a acestora. Avînd în vedere aceste considerente, se poate anticipa că în timpul operaţiei de desiliciere se pot desfăşura următoarele reacţii:

$$2SiO_3^{2-} + 2Al(OH)_6^{3-} \rightleftarrows [Al_2Si_2O_8(H_2O)_2]^{2-} + 8OH^-$$

$$[2Al(OH)_6^{3-} + 3Ca^{2+} \rightarrow Ca_3[Al(OH)_6]_2$$

$$Ca_3[Al(OH)_6]_2 \rightleftarrows 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + mNa_2SiO_2 \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot$$
$$\cdot nH_2O + 2mNaOH$$

Acest mecanism de desfăşurare a reacţiilor dă posibilitatea să se afirme că, la început, se formează hidroaluminatul de calciu şi, numai după ce acesta interacţionează cu silicea prezentă în soluţie, apare în sistem hidrogranatul care permite eliminarea silicei. Viteza de formare a hidrogranatului este influenţată de conţinutul de Al_2O_3 şi Na_2O în soluţie. Creşterea

conținutului de alumină favorizează desfășurarea lentă a reacției de formare a hidrogranaților, fapt ce se reflectă în imposibilitatea eliminării la limitele admise a silicei, în schimb, mărirea conținutului de Na_2O duce la accelerarea vitezei de formare a hidrogranatului, permițînd realizarea unor grade de desiliciere ridicate.

Pe baza datelor obținute, privind influența adaosului de var și a temperaturii (fig. 4, 5) asupra cineticii procesului de desiliciere, s-au determinat constantele reacției de formare a hidrogranatului:

$$\frac{d(SiO_2)}{dt} = -k(SiO_2)^n$$

unde:

k este constanta vitezei de reacție;

(SiO_2) — concentrația silicei la un moment dat;

n — ordinul reacției.

Dacă se consideră că din soluția de aluminat a fost eliminată 50% din silicea inițială, atunci relația devine:

$$\frac{\tau}{2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)\ (SiO_2)^{n-1}_{init.}}$$

Pornindu-se de la această expresie, s-a calculat valoarea lui n la diferite dozări de oxid de calciu valori ce variază în limitele de 1,8—2,8, arătînd că reacția este de ordinul doi. În același timp, au fost calculate constantele de viteză la diferite temperaturi, obținîndu-se expresia generală:

$$k = 2{,}5.10^{15}\, e^{-\frac{23{,}000}{RT}}$$

Șlamul gri rezultat la lești erea sinterelor de nefelină, avînd în compoziția sa compusul β—$2CaO \cdot SiO_2$, are o acțiune în procesul de desiliciere asemănătoare cu varul, în sensul că viteza procesului crește direct proporțional cu cantitatea adăugată în soluțiile de aluminat. Folosirea acestei substanțe la desiliciere este avantajoasă din punct de vedere al prețului de cost, însă dezavantajoasă din cauză că în structura sa se găsește aproximativ $^1/_3$ silice, care, în timpul procesului, poate să interacționeze cu soluția, ducînd la pierderi importante de alumină și alcalii. Astfel, în cazul în care procesul de desiliciere este efectuat în autoclava la temperaturi ridicate, se constată că fiecare mol de șlam leagă un mol de alumină și alcalii în compusul $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}7SiO_2 \cdot nH_2O$.

Mecanismul acțiunii șlamului gri se explică prin faptul că produsele de descompunere, aluminosilicatul de sodiu și varul liber, accelerează procesul de desiliciere: primul compus reprezintă o amorsă activă a procesului de cristalizare a produselor rezultate, iar al doilea acționează în special asupra profunzimii procesului de desiliciere.

Șlamul roșu, rezultat la prelucrarea bauxitelor prin procedeul Bayer, are un mecanism de acțiune, se pare, asemănător cu al șlamului gri, întrucît în compoziția sa este prezent compusul $\beta 2CaO \cdot SiO_2$.

Însă, pentru a se putea obține aceleași rezultate ca la întrebuințarea șlamului gri, va fi necesar ca excesul să fie mult mai mare, întrucît conține o cantitate mai mică de β-$2CaO \cdot SiO_2$.

Șlamul alb. Contrar varului, șlamului roșu și gri, precum și marii majorități a altor adaosuri, care, chimic, interacționează cu soluțiile de aluminat,

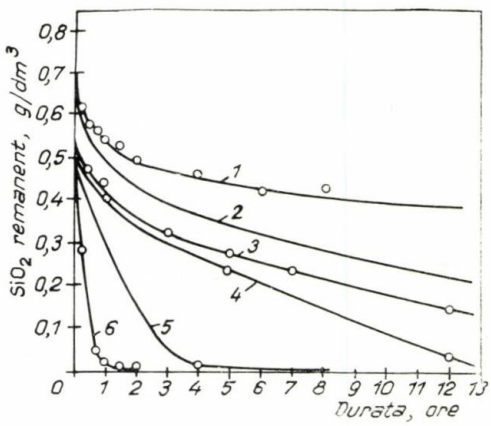


Fig. 4. Influența adaosului de var asupra cineticii desilicierii avansate a soluției de aluminat, g/dm³:
1 — 10; *2* — 12; *3* — 13; *4* — 14; *5* — 15; *6* — 20.

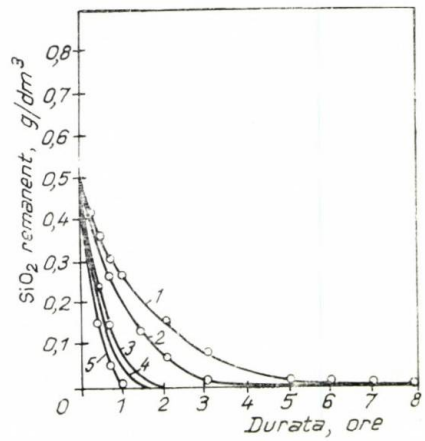


Fig. 5. Influența temperaturii asupra cineticii desilicierii avansate a soluției de aluminat, °C:
1 — 60; *2* — 70; *3* — 80; *4* — 90; *5* — 98.

șlamul alb are rolul doar de centru de cristalizare pentru aluminosilicatul de sodiu care se depune. Nu se petrece nici o interacțiune chimică între șlamul alb și soluția de aluminat. În ciuda avantajelor sale, în industrie se folosește foarte puțin, cînd este adăugat în cantități mici, întrucît are o slabă influență asupra procesului de desiliciere (pînă la 10 g/l); în schimb, dacă această substanță este adăugată în cantități mari, peste 100 g/l, acționează puternic asupra acestui proces, fără, însă, să provoace creșterea pierderilor de alumină și alcalii.

Astfel, în cercetările de laborator făcute, s-a constatat că adaosul de șlam alb duce la obținerea unor soluții de aluminat cu module de siliciu foarte mari. Astfel, la desilicierea în autoclave la 170°C, în prezența a 100 g/l șlam alb s-a obținut, după o oră, o soluție cu modul silicic de 620, după 2 ore — 900, iar după 3 ore 1 000. În aceleași condiții de desiliciere, însă în lipsă de șlam alb, s-au realizat soluții cu modul silicic de 270, 350 și respectiv 380.

Cercetările efectuate asupra soluțiilor sintetice și industriale cu adaos de șlam alb au pus în evidență faptul că primele se desiliciază într-o proporție mai mică decît ultimel . Acest fenomen se explică prin

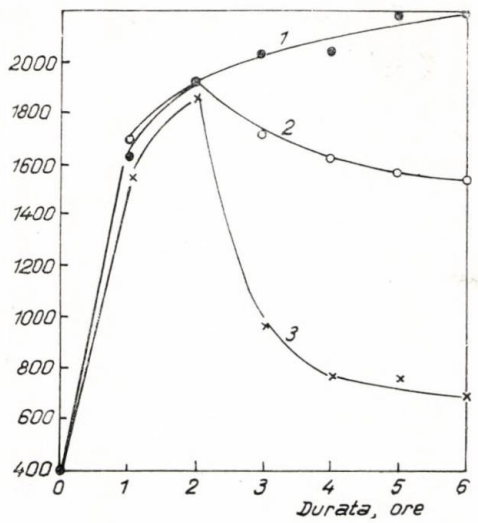


Fig. 6. Influența parțială a adaosului de Na_2O_c la desilicierea pulpei asupra modulului de siliciu al soluției de aluminat (t = 100°C; 10 g/l — CaO):
1 — fără adaos suplimentar de Na_2O_c; *2* — adaos 25 g/l Na_2O_c — după 2 ore de desiliciere; *3* — adaos 50 g/l Na_2O_c — după 2 ore de desiliciere.

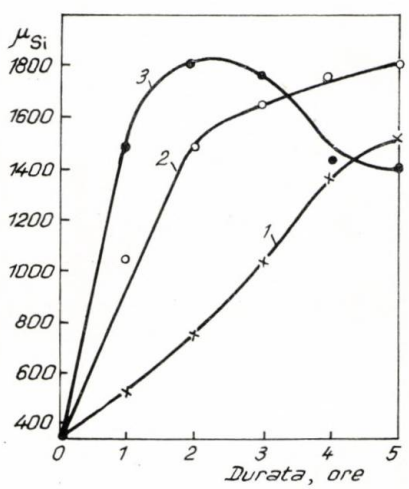


Fig. 7. Influența temperaturii asupra procesului de desiliciere a soluției de aluminat. Compoziția soluției inițiale, g/l: 83,5 Al_2O_3; 73,6 Na_2O_k; 98,3 Na_2O_c; adaos 10 g/l CaO.

faptul că la leșierea sinterelor se dizolvă și o cantitate mică de impurități care activează procesul de desiliciere. În schimb, în cazul soluțiilor sintetice, capacitatea de desiliciere a șlamului alb se păstrează pentru mai multe cicluri, pe cînd în cazul soluțiilor industriale ea scade brusc, scădere cauzată de adsorbția impurităților prezente. De asemenea, trebuie menționat faptul că în condițiile normale, cînd desilicierea în prezența nămolului alb nu este însoțită de descompunerea soluției de aluminat, modulul caustic se mărește, de obicei, cu 0,1. Această creștere este determinată de separarea silicei din soluție, sub formă de $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}7SiO_2 \cdot nH_2O$. Dacă se constată o creștere mai mare a modulului caustic, atunci procesul de desiliciere este însoțit de descompunerea soluției de aluminat, ceea ce duce la pierderi de alumină în precipitatul format.

După cum se cunoaște, conținutul de silice din alumină este determinat atît de condițiile de desfășurare a desilicierii, cît și de descompunerea soluțiilor de aluminat.

Existența datelor experimentale care leagă modulul de silice a soluțiilor desiliciate și gradul de descompunere a acestora cu conținutul de silice în alumină permit indicarea parametrilor optimi de desfășurare a acestor operații din tehnologia de extracție a aluminei pe cale alcalină.

În vederea stabilirii acestor date, s-a efectuat desilicierea în două trepte, fără autoclavizare, folosind, în calitate de adaos, în primul stadiu, nămolul alb, iar în al doilea, hidroaluminat de calciu. Au fost studiate soluții de aluminat cu concentrații de 60—70 g/l Al_2O_3 cu module de silice de 200, 300, 500 și 1000, soluții cu 50 g/l Al_2O_3 cu module de silice de 300, 500 și 1000, precum și soluții cu 20 g/l Al_2O_3 și module de silice de 300, 500, 750, care au permis emiterea următoarelor concluzii:

— SiO_2, la un conținut mic în soluție, se găsește sub formă de Na_2SiO_3 care formează, la desiliciere, în prezența varului sau a compușilor săi, soluții solide de tipul $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O \cdot$

Gradul de desiliciere a soluțiilor de aluminat cu var depinde de conținutul de alcalii și, în special, de cei carbonici și nu de cel de alumină.

Așa cum se constată din figurile 6, 7, 8, care determină granița de existență a $CaCO_3$; $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ în sistemele $Na_2O—Al_2O_3—CaO—CO_2—H_2O$ și $Na_2O—Al_2O_3—CaO—CO_2—SiO_2—H_2O$, chimismul desilicierii soluțiilor de aluminat se desfășoară conform reacțiilor:

$$Ca(OH)_2 + 2NaAlO_2 \rightleftarrows 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 2Na(OH)$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3Na_2SiO_2 \rightleftarrows 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O + 2nNa(OH)$$

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2Na(OH)$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3Na_2CO_3 \rightleftarrows 3CaCO_3 + 2Na \cdot AlO_2 + 4Na(OH)$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O + 3Na_2CO_3 \rightarrow 3CaCO_3 + 2Na \cdot AlO_2 + nNa_2SiO_3 + 2(2 - n)\,Na(OH).$$

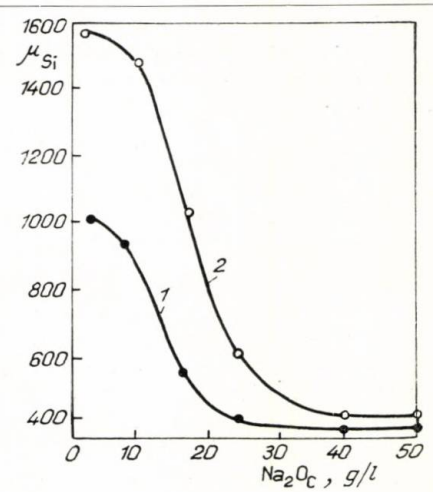


Fig. 8. Desilicierea cu adaos de $CaCO_3$ a soluțiilor de aluminați care conțin diferite cantități de bioxid de carbon. Compoziția soluției inițiale (fără Na_2O_c) g/l: 81,6 Al_2O_3; 76,3 Na_2O_k; 0,208 SiO_2; t = 100°C; τ = 2 ore; 10 g/l CaO ($CaCO_3$):
1 — adaos de $CaCO_3$ sub formă de reactiv chimic; *2* — de asemenea, sub formă de șlam-carbonat.

reacții care arată că, în prezența carbonatului de sodiu, hidrogranatul format se poate distruge, fapt ce determină fie stagnarea procesului, fie micșorarea gradului de eliminare a silicei. În același timp, cu cît este mai mare cantitatea de carbonat de sodiu, cu atît este mai ridicat modulul caustic al soluțiilor după desiliciere și mai mic raportul Al_2O_3/CaO în șlamul rezultat. Aceste date permit să se menționeze faptul că, capacitatea de desiliciere a varului în prezența carbonatului de sodiu depinde de domeniul de existență a combinației $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, care este determinată funcție de condițiile de stabilitate a sistemului Na_2O—Al_2O_3—CaO—CO_3—H_2O. Izotermele acestui sistem arată că, o dată cu scăderea temperaturii, se intensifică reacția de caustificare, favorizîndu-se astfel apariția în sistem a compusului $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$.

Deci, cu cît este mai scăzută temperatura soluțiilor de aluminat, cu atît este mai mare domeniul de stabilitate a $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, ceea ce duce la mărirea capacității varului de desiliciere.

Această concluzie contravine, la prima vedere, legilor de bază ale desilicierii, de unde se știe că viteza procesului este direct proporțională cu temperatura. În realitate, însă, trebuie separate două fenomene: viteza procesului de desiliciere și capacitatea de eliminare a silicei în prezența adaosurilor, în condiții de echilibru.

Cu creșterea temperaturii, viteza de desiliciere se mărește, datorită accelerării reacțiilor de formare a fazelor cu conținut de silice, care, însă, în anumite condiții, pot să interacționeze cu alte substanțe prezente, favorizînd astfel trecerea silicei din precipitat în soluție, fapt ce duce la micșorarea adîncimii de desiliciere.

Analizînd desfășurarea procesului de desiliciere în prezența varului, se poate afirma că separarea silicei se desfășoară prin două mecanisme: separarea aluminosilicaților și formarea soluțiilor solide de tip hidrogranat. La un conținut mare de SiO în soluțiile alcaline și la un raport mic de CaO/SiO , desilicierea se realizează prin separarea aluminosilicaților alcalini, iar la un conținut mic de SiO_2 și la un raport mare de CaO/SiO_2, desilicierea se realizează prin formarea soluțiilor de tip hidrogranați. Primul proces este favorizat de creșterea temperaturii și a conținutului de carbonat de sodiu, iar al doilea este accelerat de scăderea temperaturii și a conținutului de carbonat de sodiu.

Concluzii

1. S-a verificat că tehnologia desilicierii în două trepte poate să fie aplicată cu succes în cazul tuturor soluțiilor de aluminat. În prima treaptă, soluțiile de aluminat, în prezența amorsei, sînt desiliciate la temperaturi sub 100°C, cînd sînt realizate moduluri de silice de ordinul 150—250, ca apoi în cea de-a doua treaptă, desilicierea să se realizeze în prezența adaosurilor de var, cînd se realizează moduluri de siliciu de ordinul 1000—6000, care asigură obținerea aluminei de puritate avansată.

2. Adăugarea șlamului alb în cantitate de aproximativ 100 g/l activează desilicierea atît în autoclave, cît și la presiunea atmosferică. După 6 ore de amestecare intensă a amorsei cu soluțiile de aluminat, cu compoziție asemănătoare celei rezultate industrial, la leșiere se realizează o creștere a modulului de silice de la 30 pînă la 630, fără pierderi suplimentare de alumină și alcalii.

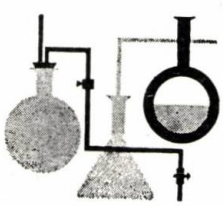
3. Cercetările efectuate în acest domeniu au arătat că structura și compoziția hidroaluminosilicaților alcalini formați la desilicierea soluțiilor de aluminat depind de condițiile de desfășurare a procesului, în sensul că mărirea concentrației de Na_2O în soluțiile de aluminat, creșterea modulului caustic a acestora, precum și mărirea temperaturii favorizează cristalizarea precipitatelor de hidrosilicați alcalini.

4. Desilicierea soluțiilor de aluminat, în prezența șlamului gri, cauzează pierderi suplimentare de Al_2O_3 și alcalii, pierderi ce sînt proporționale cu conținutul adaosului.

5. La desilicierea soluțiilor de aluminat cu CaO, rolul hotărîtor îl are $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$. În funcție de stabilitatea acestei combinații, în condițiile de desfășurare a procesului se determină capacitatea de desiliciere a varului.

Bibliografie

1. Pevznner, I. Z., Lainer, A. I., Țvetnîe metalli, **9**, 1970, p. 26.
2. Lainer, A. I., Kotieva, L. V., Țvetnie metalli, **8**, 1963, p. 57.
3. Pevznner, I. Z., ș.a., Țvetnaia metallurghia, **4**, 1968.
4. Mai-Ki Lucrarea, dizertație Institutul de oțel și aliaje din Moscova, 1965.
5. Manvelian, M. G., ș.a. Culegerea „Chimia și tehnologia aluminei", Erevan, 1964.



I. A. Atanasiu, M. Neaţă-Bălescu, şi Teodora Badea

CONTRIBUŢII LA OXIDAREA IONULUI FEROS PE ANOZI DE GRAFIT. II

Folosirea grafitului ca electrod este oarecum limitată, datorită dificultăţilor pe care le prezintă acesta, dificultăţi legate de porozitate şi de distrugerea sa sub influenţa produselor anodice de electroliză. Însă, utilizarea pentru studiu a unor sisteme care să nu interfereze cu degajarea oxigenului la anod sau chiar cu aceea a hidrogenului pe catod, permite studierea acestor sisteme în bune condiţii.

Procesul de oxidare a ionului feros la ion feric pe electrod din grafit spectral (în mediu de acid sulfuric) se desfăşoară la potenţiale mult mai mici (mai puţin electropozitive) decît procesul de degajare a oxigenului pe acest electrod, fapt care oferă posibilitatea studierii în bune condiţiuni a acestui proces [1].

Metoda experimentală

Studiul procesului de oxidare a ionului Fe^{2+} pe electrod de grafit spectral s-a efectuat pe baza determinărilor curent-potenţial, obţinute în regim potenţiostatic, cu variaţia potenţialului în trepte de 40 mV şi citirea curentului la diferiţi timpi (0,5; 1,0 şi 2 min) de la fixarea potenţialului. Măsurătorile s-au efectuat cu ajutorul unui potenţiostat tip P.S.2.

Determinările au fost conduse în celula de polarizaţie descrisă anterior [1], trasarea curbelor de polarizaţie efectuîndu-se după ce, în prealabil, s-a efectuat dezaerarea soluţiilor prin trecerea prin celulă timp de 3 ore a unui curent de azot purificat. Purificarea azotului s-a realizat prin trecerea succesivă a acestuia peste: H_2SO_4 conc. NaOH granule, şpan de cupru încălzit la 350°C, silicagel, cărbune activ şi vată de sticlă.

În timpul ridicării curbelor de polarizaţie, barbotarea cu azot a fost întreruptă, iar soluţiile nu au fost agitate în alt mod. Electrozii folosiţi pentru studiul procesului de oxidare a ionului feros au constat din tije de grafit spectral cu înălţimea de 3,5 cm şi secţiunea de 0,3 cm^2, secţiune care a constituit însăşi suprafaţa de lucru. Fixarea electrozilor şi pretratarea acestora s-a efectuat aşa cum s-a arătat anterior [1].

Contraelectrodul a constat dintr-o plăcuţă de Pt lucioasă, cu suprafaţa de 2 cm^2.

Temperatura de lucru a fost de 25 ± 1°C.

Au fost efectuate determinări pe un număr de 19 soluţii de concentraţii diferite, preparate din $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ p.a., H_2SO_4 p.a. şi apă bidistilată. Compoziţiile soluţiilor supuse studiului au fost prezentate în literatura de specialitate [1]; concentraţiile acestora au variat în limite largi (10^{-3} — 3,0 echiv.g./l $FeSO_4$ şi 10^{-2} — 1,0 N H_2SO_4).

Determinările au urmărit influenţa unor parametri de lucru (concentraţia $FeSO_4$, regimul de variaţie a potenţialului) asupra procesului de oxidare: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$, asupra curentului limită al acestei reacţii.

Avînd în vedere că determinările de polarizaţie privind reacţia studiată s-au efectuat în condiţii hidrodinamice staţionare (fără agitaţia soluţiei, sau rotirea electrodului), şi, uneori, la concentraţii mici ale speciei reactante, polarizaţia de difuziune nu poate fi neglijată. De aceea, s-a considerat necesară introducerea corecţiei de difuziune şi, ca urmare, reprezentarea dependenţei curent — potenţial în coordonate semilogaritmice $E - \log i / \left(1 + \frac{i}{i_L}\right)$. Pe baza acestor reprezentări, s-au efectuat calcule privind coeficientul de transfer al reacţiei.

Rezultate experimentale

Reprezentarea dependenţei curent-potenţial caracteristică procesului de oxidare anodică a ionului feros pe grafit spectral indică două regiuni distincte:

— regiunea cuprinsă între potenţialele staţionare şi potenţialele de oxidare a ionului Fe^{2+}, corespunzătoare curentului rezidual;

— regiunea caracteristică procesului de oxidare: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$, cuprinsă de regulă între 300—500 mV/e.c.s., urmată de regiunea curentului limită al procesului (fig. 1).

Pentru regiunea corespunzătoare oxidării ionului feros, au fost efectuate reprezentări în coordonate $E - \log i / \left(1 + \frac{i}{i_L}\right)$. Aceste reprezentări dau drepte din a căror pantă se determină coeficientul de transfer al reacţiei α: $\Delta E / \Delta \log i / \left(1 + \frac{i}{i_L}\right) = 2{,}3RT/\alpha zF$.

Pentru cazul studiat: $z = 1$, iar $2{,}3RT/zF = 0{,}059$ V, la temperatura de 25°C, la care au fost conduse determinările.

Diagramele din figurile 2 şi 3 redau această dependenţă pentru soluţii de diferite concentraţii ale ionului feros (0,1; 0,2; 0,5 şi 1,0 echiv. g/l) în H_2SO_4 0,1 N, iar cele din figurile 4 şi 5, pentru concentraţii ale Fe^{2+} de 0,5; 1,0; 2,0 şi 3,0 echiv. g/l, în H_2SO_4 1 N, la diferite regimuri de variaţie a potenţialului. Tabela 1 prezintă pantele caracteristice reprezentărilor din figurile 2 ÷ 5 şi coeficienţii de transfer calculaţi din aceste pante. Valorile obţinute astfel pentru aceşti coeficienţi sînt cuprinse, cu mici excepţii, în intervalul 0,4—0,5 pentru toate soluţiile studiate, indiferent de concentraţia ionului feros, a acidului sulfuric sau a timpului de variaţie a potenţialului.

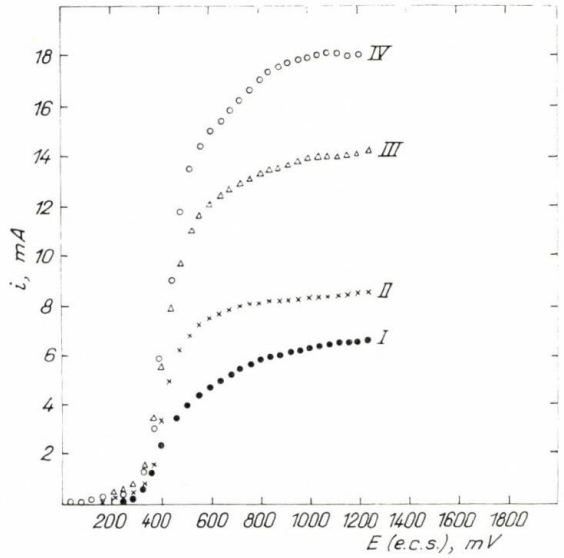


Fig. 1. Curbe de polarizație caracteristice oxidării anodice a Fe^{2+} pe grafit (electrolit indiferent H_2SO_4 1N), în funcție de concentrația $FeSO_4$:
I — 0,5; II — 1,0; III — 2,0; IV — 3,0 echiv. g/l Timp de înregistrare: 2 min

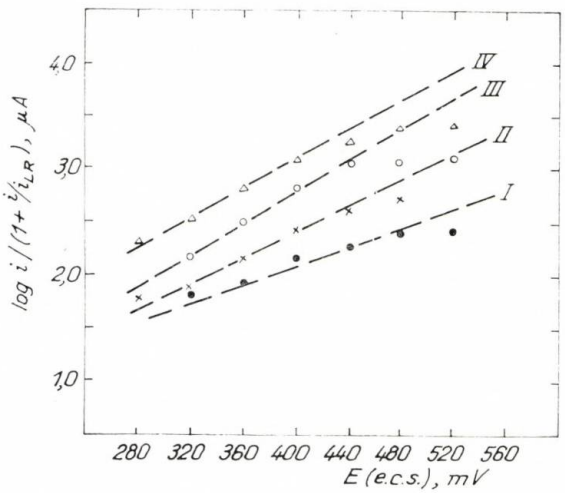


Fig. 2. Dependența E—log $i/\left(1+\frac{i}{i_L}\right)$ pentru oxidarea anodică a Fe^{2+} (în H_2SO_4 0,1 N) pe grafit în soluții de diferite concentrații ale $FeSO_4$:
I (●) — 0,1; II (x) — 0,2; III (○) — 0,5; IV (Δ) — 1,0 N. Timp de înregistrare: 1 minut.

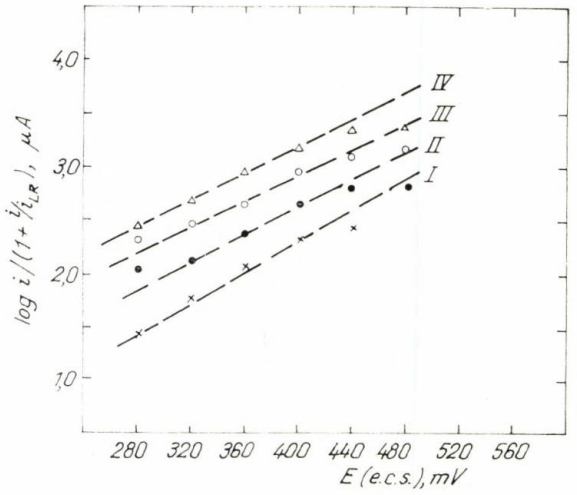


Fig. 3. Dependența E—log $i/\left(1+\frac{i}{i_L}\right)$ pentru oxidarea anodică a Fe^{2+} (în H_2SO_4 0,1 N), pe grafit în soluții de diferite concentrații ale ionului feros:
I (x) — 0,1; II(●) — 0,2; III (○) — 0,5; IV (Δ) — 1,0 echiv. g/l. Timp de înregistrare: 0,5 min.

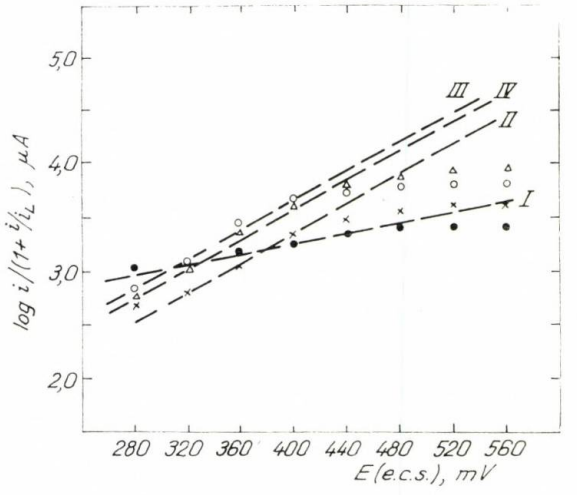


Fig. 4. Dependența E—log $i/\left(1+\frac{i}{i_L}\right)$ pentru oxidarea anodică a Fe^{2+} (în H_2SO_4 1,0 N) pe grafit în soluții de diferite concentrații ale ionului feros:
I (●) — 0,5; II (×) — 1,0; III (○) — 2,0; IV (Δ) — 3,0 echiv. g/l. Timp de înregistrare: 2 min.

Aceste valori sînt, de asemenea, în concordanță cu cele prezentate de diferiți autori pentru electrozi din grafit tubular, în mediu clorhidric [2] sau chiar pe electrozi de Pt [3].

În cadrul prezentei lucrări au fost efectuate, de asemenea, reprezentări în coordonate logaritmice curent — concentrație Fe^{2+}, la potențial constant, determinări care au permis calculul ordinului de reacție ($n = \Delta \log i / \Delta \log C_{Fe^{2+}}$). Figurile 6 și 7 redau această dependență pentru o serie de soluții studiate.

În figura 6, este prezentată dependența log i — log $C_{Fe^{2+}}$, pentru soluțiile cu concentrația ionului Fe^{2+} mai mică de 1,0 echiv. g/l, în H_2SO_4 0,1 N. Pentru acestea, ordinele de reacție raportate la ionul Fe^{2+} sînt apropiate de unitate ($n = \Delta\log i/\Delta \log C_{Fe^{2+}} = 0{,}92$). și concordă cu datele în literatură [4].

Pentru soluțiile cu concentrație mai mare a ionului feros (fig. 7), reprezintările în coordonate logaritmice log i — log $C_{Fe^{2+}}$ dau drepte cu pante mult mai mici ca unitatea ($n \simeq 0{,}5$); în afară de aceasta, punctele nu se înscriu perfect pe drepte. În acest caz, pantele dreptelor nu mai pot fi folosite la aprecierea ordinului de reacție; abaterea se datorește, probabil, faptului că, în cazul unor concentrații mari, ar trebui luată în considerație activitatea soluțiilor (concentrația reală).

După unii autori [5], ordinele de reacție apropiate de unitate arată existența controlului prin difuziune al procesului, după cum valorile subunitare ale

Tabela 1.

VALORILE COEFICIENȚILOR DE TRANSFER AI REACȚIEI DE OXIDARE ANODICĂ A IONULUI Fe^{2+} PE GRAFIT SPECTRAL.

Compoziția soluțiilor		Timp de înregistr. min.	$b = \frac{\Delta E}{\Delta \log i/\left(1+\frac{i}{i_L}\right)}$, mV	α
$FeSO_3$, N	H_2SO_3, N			
0,1	0,1	0,5	120	0,49
		1,0	150	0,40
0,2	0,1	0,5	120	0,49
		1,0	145	0,415
0,5	0,1	0,5	140	0,43
		1,0	120	0,49
1,0	0,1	0,5	130	0,45
		1,0	120	0,49
0,5	1,0	0,5	260	0,23
		2,0	400	0,15
1,0	1,0	0,5	150	0,4
		2,0	144	0,415
2,0	1,0	0,5	130	0,46
3,0	1,0	2,0	140	0,43

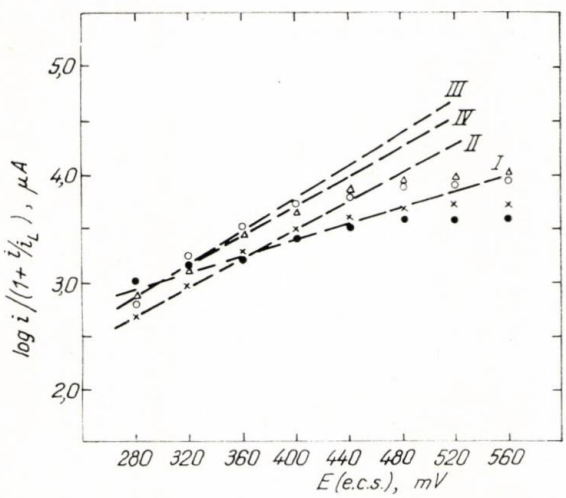


Fig. 5. Dependența E—$\log i/\left(1+\frac{i}{i_L}\right)$ pentru oxidarea anodică a Fe^{2+} (în H_2SO_4 1N), pe grafit în soluții de diferite concentrații ale ionului feros:
I (●) — 0,5; II (×) — 1,0; III (○) — 2,0; IV (Δ) — 3,0 echiv. g/t. Timp de înregistrare; 0,5 min.

acestora indică existența unui control mixt (de transfer de sarcină și difuziune) sau a unor reacții secundare date de încărcarea suprafeței cu specii reactante.

În cazul prezentat, s-ar părea că la concentrații mari ale speciei reactante controlul de difuziune devine secundar față de cel de transfer de sarcină.

Oricum, procesul de oxidare a ionului feros pe grafit este un proces tipic de transfer de sarcină ($\alpha = 0{,}4$—$0{,}5$), la care difuziunea poate juca un rol important, în funcție de condițiile de lucru (în special la concentrații mici ale speciei reactante).

Concluzii

1. Reacția de oxidare a ionului Fe^{2+} pe electrod de grafit spectral, studiată în condiții hidrodinamice staționare, este controlată atît de transfer de sarcină, cît și de difuziune. Reprezentările în coordonate semilogaritmice E — $\log i/\left(1+\frac{i}{i_L}\right)$, care au permis

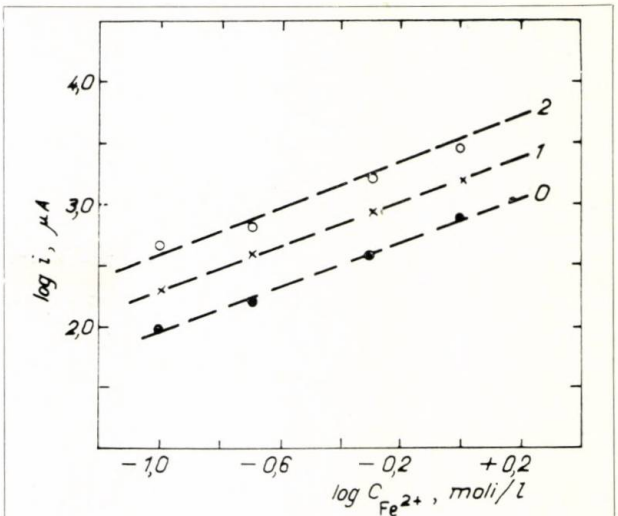


Fig. 6. Dependența $\log i$ — $\log C_{Fe^{2+}}$ pentru procesul de oxidare anodică a Fe^{2+} pe grafit în mediu sulfuric (H_2SO_4 0,1 N) la diferite potențiale:
0—320; 1—360; 2—400 mV/e.c.s. Timp de înregistrare: 0,5 min.

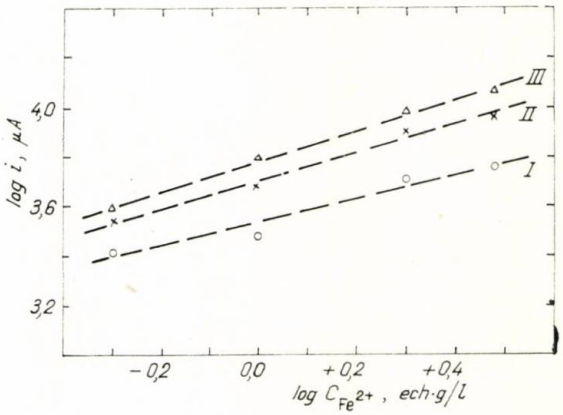


Fig. 7. Dependența $\log i$ — $\log C_{Fe^{2+}}$ pentru procesul de oxidare a Fe^{2+} pe grafit în H_2SO_4 1,0 N la diferite potențiale:
I—320; II — 360; III — 400 mV/e.c.s. Timp de înregistrare: 2 min.

introducerea corecției de difuziune, dau coeficienți de transfer de aproximativ 0,5, în acord cu datele prezentate de alți autori, pe grafit [2] și Pt [3].

2. Ordinul de reacție pentru oxidarea ionului Fe^{2+} pe grafit (determinat din pantele $\log i$ — $\log C_{Fe^{2+}}$, la potențial constant) este egal cu 0,92 (pentru $C_{Fe^{2+}} < 1{,}0$ echiv. g/l) și cu 0,5 pentru soluții mai concentrate.

3. Valorile ordinului de reacție permit să se aprecieze, de asemenea, că procesul de oxidare a ionului Fe^{2+} pe grafit este controlat atît de transfer de sarcină, cît și de difuziune:

— la concentrații mici ale ionului Fe^{2+}, controlul prin difuziune este dominant ($n \simeq 1$);

— la concentrații mari ale ionului Fe^{2+}, reacția are loc prin control mixt ($n < 1$).

Bibliografie

1. Atanasiu, I. A., Neață Bălescu, M. Rev. Chim. nr. 3, 1972. p. 151.
2. Sharma, L. R., Jatinder Dutt Indian J. Chem., 8, 1970, p. 170.
3. Galus, Z., Adams, R. N., J. Phys. Chem., 67, 1963, p. 866.
4. Vetter, K. J. Electrohimicescaia Kinetica, Moskva, 1967, p. 490.
5. Holpatov, L. P., Gorbacev, S. V., J. Fiz. Him., nr. 12, 1964, p. 3016.

V. V. Jinescu, și Mihaela Păunescu

Calculul mașinilor și aparatelor din industria chimică care funcționează la temperaturi ridicate sau la temperaturi coborîte II.

3. Efectul dilatării termice diferite a subansamblurilor în cazul regimului de funcționare staționar

La utilizarea corpurilor căptușite la interior cu material anticorosiv sau prevăzute cu înzidire de protecție, dacă în timpul încălzirii uniforme elementele componente ale corpului nu se pot dilata liber, vor apărea eforturi unitare din temperatură.

La utilizarea tablelor placate, deoarece coeficienții de dilatare termică al materialului de bază și al celui de placare sînt diferiți, la interfața dintre materialul de placare și cel de bază apar eforturi unitare datorită temperaturii. În cazul unor încălziri la temperaturi foarte ridicate, se poate desprinde stratul de placare, datorită unor eforturi unitare datorită temperaturii excesive.

La corpurile cu perete gros căptușite cu o cămașă din material anticorosiv, care urmează să funcționeze la temperaturi ridicate, constructiv se asigură posibilitatea dilatării termice libere a cămășii (fig. 8), spre a evita apariția unor eforturi unitare longitudinale. [2]. Dacă nu se ia această măsură constructivă, atunci forța axială, ca urmare a împiedecării dilatării libere, poate determina pierderea stabilității cămășii de protecție.

3.1. *Elemente asamblate în paralel prin intermediul unor plăci cu rigiditate mare*

La îmbinarea în paralel, prin intermediul unor elemente cu rigiditate foarte mare, a unor subansambluri sau piese, construite din materiale cu coeficienți de dilatare termică diferită, (fig. 9), apar eforturi unitare datorită temperaturii. La aparatele tubulare în construcție rigidă (fig. 9-a), datorită diferenței de dilatare dintre manta și țeavă, apar sarcini axiale. În cazul recipientului cu perete subțire, (fig. 9-b), prevăzut cu o cămașă de încălzire, *2*, asamblată cu corpul ,*1*, prin intermediul unor inele de mare rigiditate, *3* și *4*, apar, de asemenea, eforturi unitare, determinate de sarcina axială suplimentară, ca urmare a diferenței de dilatare termică.

Acest caz de îmbinare, în care, pe lîngă temperatură, intervine și presiunea, se poate prezenta sub forma generalizată din figura 9-c. Cele două elemente, *1* și *2*, asamblate în paralel prin intermediul corpurilor rigide, *3* și *4*, au, în condiții de regim staționar, temperaturile T_1 și T_2 și sînt construite din materiale cu coeficienți de dilatare termică diferită α_1 și respectiv, α_2 (fig. 9-d).

A. SOLICITĂRI AXIALE DATORITĂ TEMPERATURII

La temperatura de montaj, T_0, ambele elemente au lungimea L. În urma încălzirii, cele două elemente au tendința de a se dilata liber cu respectiv:

$$\left.\begin{aligned} \Delta L_1^{(T)} &= \alpha_1 \cdot L \cdot (T_1 - T_0) \\ \Delta L_2^{(T)} &= \alpha_2 \cdot L \cdot (T_2 - T_0) \end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

Se face ipoteza că plăcile *3* și *4* au rigiditate practic infinită. Datorită acestui fapt, elementele *1* și *2*, asamblate în paralel prin intermediul plăcilor *3* și *4*, se vor dilata împreună, pînă la o valoare $\Delta L_2^{(T)} < \Delta L^* < \Delta L_1^{(T)}$ (fig. 9-d). Aceasta determină apariția unei sarcini axiale, F_t, corespunzător dilatării împiedecate $\Delta l_1 = \Delta L_1^{(T)} - \Delta L^*$ a elementului *1* și întinderii forțate $\Delta l_2 = \Delta L^* - \Delta L_2^{(T)}$ a elementului *2*. Forța F_t este de compresiune pentru elementul 1 și de întindere pentru elementul 2. Se consideră sensul pozitiv al forței F_t *în sensul întinderii elementului 1*. Din figura 9-d rezultă:

$$\Delta L^* = \Delta L_1^{(T)} - \Delta l_1 = \Delta L_2^{(T)} + \Delta l_2 \qquad (19)$$

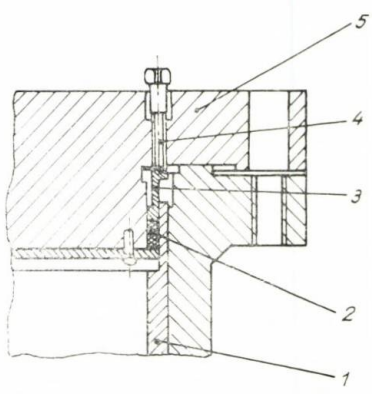
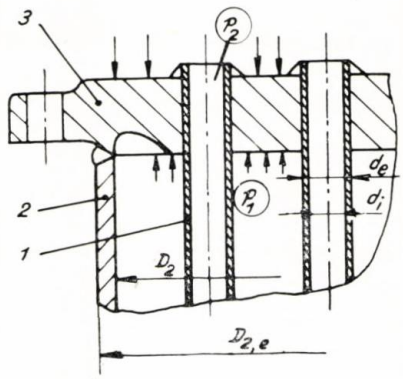
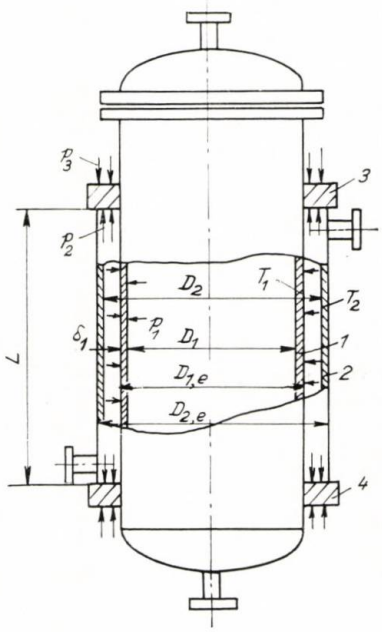


Fig. 8. Soluția constructivă pentru asigurarea dilatării libere a cămășii la un corp de înaltă presiune căptușit:
1 — cămașă; *2* — umplutură moale; *3* — lunetă pentru strîngere; *4* — șuruburi pentru strîngere; *5* — capac cu protecție anticorosivă.

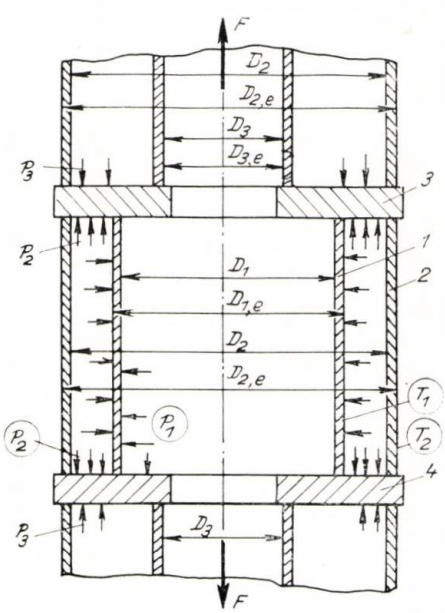
* Partea I a articolului a apărut în nr. 3/1974.



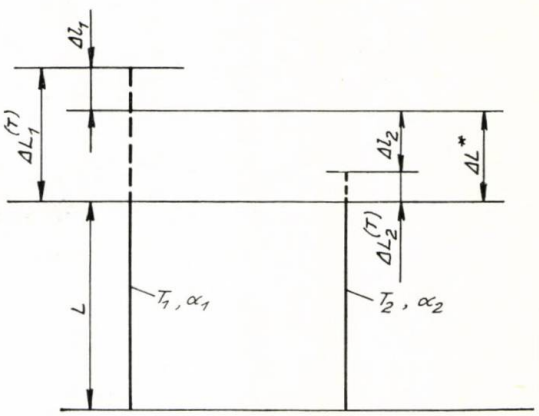
a.



b.



c.



d.

Fig. 9. Elemente elastice asamblate în paralel prin intermediul unor plăci rigide:

a — Țevi, *1*, asamblate în paralel cu o manta, *2*, cu perete subțire prin intermediul plăcii tubulare *3*.
b — Recipient cu inele de rigidizare 3,4 care cuplează în paralel cele două mantale *1* și *2*.
c — Elemente *1*, *2* asamblate în paralel — cazul general.
d — Schema alungirilor.

Deoarece Δl_1 și Δl_2 sînt deformațiile elastice care provoacă apariția forței F_t, rezultă că:

$$\left.\begin{aligned}\Delta l_1 &= \frac{F_t \cdot L}{E_1^{(T)} \cdot A_1}\\ \Delta l_2 &= \frac{F_t \cdot L}{E_2^{(T)} \cdot A_2}\end{aligned}\right| \qquad (20)$$

în care;

$E_1^{(T)}$, $E_2^{(T)}$ — modulul de elasticitate, la temperatura T, a materialului elementului 1, respectiv al elementului 2.

$A_1 = \frac{\pi}{4}\left(D_{1,e}^2 - D_1^2\right)$ în cazul recipientului (fig. 9-b)

$A_1 = \frac{\pi}{4}\left(d_e^2 - d_i^2\right)\cdot z$ în cazul schimbătorului de căldură (fig. 9-a),

z = numărul de țevi

iar:

$$A_2 = \frac{\pi}{4}\left(D_{2,e}^2 - D_2^2\right).$$

Din relația (19) se obține:

$$\Delta l_1 + \Delta l_2 = \Delta L_1^{(T)} - \Delta L_2^{(T)} \qquad (21)$$

În urma înlocuirii mărimilor din relația (21) cu expresiile corespunzătoare din relațiile (18) și (20), rezultă:

$$F_t = \frac{\alpha_1 (T_1 - T_0) - \alpha_2 (T_2 - T_0)}{\dfrac{1}{E_1^{(T)} \cdot A_1} + \dfrac{1}{E_2^{(T)} \cdot A_2}} \qquad (22)$$

Relația (22) este riguros valabilă, în cazul în care plăcile *3* și *4* au rigiditate foarte mare, în comparație cu elementele *1* și *2*, iar deformațiile ΔL sînt provocate numai de acțiunea temperaturii în cazul în care se ia în considerare și deformațiile elastice determinate de acțiunea presiunii (fig. 9-c), *Ft* rezultă ceva mai mic decît se calculează cu relația (22), [2].

B. *SOLICITĂRI AXIALE DATORATE PRESIUNILOR DE LUCRU ȘI TEMPERATURII*

Și în acest caz se face ipoteza că plăcile *3* și *4* (fig. 9-c) sînt atît de rigide, încît rămîn plane și în condiții de regim. Forța axială (îndreptată în sensul pozitiv al axei), care apare ca urmare a acțiunii presiunilor de lucru p_1 și p_2 (fig. 9-c), are expresia:

— în cazul schimbătorului de căldură (fig. 9-a):

$$F_p = \frac{\pi}{4}\left(D_2^2 - z\cdot d_e^2\right)\cdot p_1 - \frac{\pi}{4}\left(D_2^2 - z\cdot d_i^2\right)\cdot p_2 \qquad (23)$$

în care z este numărul țevilor schimbătorului. Dacă $p_2 < 1 \frac{daN}{cm^2}$ (spațiul de deasupra plăcii tubulare funcționează sub vid), atunci în relația (23) se face înlocuirea $p_2 = -1 \frac{daN}{cm^2}$;

— în cazul recipientului (fig. 9-b):

$$F_p = \frac{\pi}{4} D_1^2 \cdot p_1 - \frac{\pi}{4}\left(D_2^2 - D_{1,e}^2\right)(p_2 - p_3) \qquad (24)$$

în care pentru situația din figura 9-b, $p_3 = 0$; deoarece p_1, p_2 și p_3 reprezintă suprapresiuni sau presiuni relative. În cazul (fig. 9-c), în care $p_2 < 1 \frac{daN}{cm^2}$, în relația (24) se va considera $p_2 = 0$.

Forța axială F_p este preluată de elementul 1, $(F_{p,1})$ și respectiv, de elementul 2, $(Fp,_2)$, încît:

$$F_p = F_{p,1} + F_{p,2} \qquad (25)$$

repartiția făcîndu-se în raport cu rigiditățile acestora:

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= \frac{A_1\cdot E_1^{(T)}}{L} \\ c_2 &= \frac{A_2\cdot E_2^{(T)}}{L} \end{aligned}\right\} \qquad (26)$$

în care A_1 și A_2 au semnificațiile menționate în relația (20).

Deoarece forțele $F_{p,1}$ și $F_{p,2}$ deformează elastic elementele 1 și 2, determinînd aceeași alungire a acestora, rezultă că:

$$\frac{F_{p,1}}{c_1} = \frac{F_{p,2}}{c_2} \qquad (27)$$

sau:

$$\frac{F_{p,1}}{c_1} = \frac{F_{p,2}}{c_2} = \frac{F_p}{c_1 + c_2}$$

de unde:

$$\left.\begin{aligned} F_{p,1} &= \frac{c_1}{c_1 + c_2}\cdot F_p = \frac{1}{1 + \frac{c_2}{c_1}}\cdot F_p \\ F_{p,2} &= \frac{c_2}{c_1 + c_2}\cdot F_p = \frac{1}{1 + \frac{c_1}{c_2}}\cdot F_p \end{aligned}\right\} \qquad (28)$$

În cazul solicitării axiale datorată presiunii și temperaturii, dacă se admite că solicitarea totală se menține în domeniul elastic peste efectul presiunii, relația (28), se suprapune efectul temperaturii, relația (22), forța totală care solicită elementele asamblate în paralel, în cazul acțiunii presiunii și temperaturii va avea expresiile următoare:

— elementul 1 (fig. 9)

$$\left.\begin{aligned} F_1 &= F_{p,1} - F_T \quad \text{dacă: } \Delta L_1^{(T)} > \Delta L_2^{(T)} \\ F_1 &= F_{p,1} + F_T \quad \text{dacă: } \Delta L_1^{(T)} < \Delta L_2^{(T)} \end{aligned}\right\} \qquad (29)$$

— elementul 2 (fig. 9)

$$\left.\begin{aligned} F_2 &= F_{p,2} + F_T \quad \text{dacă: } \Delta L_1^{(T)} > \Delta L_2^{(T)} \\ F_2 &= F_{p,2} - F_T \quad \text{dacă: } \Delta L_1^{(T)} < \Delta L_2^{(T)} \end{aligned}\right\} \qquad (30)$$

În cazul aparatelor tubulare, forța care solicită o țeavă, în ipoteza că toate țevile preiau în mod uniform solicitarea exterioară, este:

$$F_{1,1} = \frac{F_1}{z}$$

Eforturile unitare, în calculul de rezistență al elementelor *1* și *2*, nu trebuie să depășească valorile admisibile. Forțele F_1 și F_2 trebuie considerate însă și la calculul de rigiditate al elementelor *1* și *2*. Se va face calculul la stabilitate pentru mantalele cilindrice supuse presiunii exterioare și sarcinii axiale (F) și calculul la stabilitate (flambaj) al țevilor, în cazul compresiunii axiale ($F_1 < 0$). Sarcina F_2 trebuie considerată atît în calculul de rezistență, cît și în calculul de rigiditate al mantalei 2 atunci cînd $F_2 < 0$. Sarcina axială F influențează stabilitatea corpului cilindric și, deci, valoarea presiunii critice. În cazul din figurile 9, b și c, se impune verificarea presiunii critice pentru corpul interior.

Pentru un înveliș supus presiunii laterale, p și unei sarcini axiale, F_1, presiunea critică, $\bar{p}_{cr}$, depinde de presiunea critică corepunzătoare acțiunii numai a presiunii laterale, p_{cr}, și de efortul unitar axial critic, σ_{cr}:

$$\frac{\bar{p}_{cr}}{p_{cr}} + \frac{\sigma_1}{\sigma_{1;\,cr}}\cdot \text{sign}\left(\frac{\sigma_1}{p_2}\right) = 1 \qquad (31)$$

unde:

$$\sigma_1 = \frac{|F_1|}{\pi\cdot D_1\cdot \delta_1}$$

$$\sigma_{1;\,cr} = k\cdot\frac{E^{(T)}\cdot\delta_1}{D_1}$$

și $k = 0{,}1 - 0{,}4$. Se recomandă, în general, $k = 0{,}24$. Deoarece $p_2 < 0$, rezultă că pentru $F_1 < 0$ (compresiune), $\sigma_1 < 0$ încît $\text{sign}\left(\frac{\sigma_1}{p_2}\right) = +1$ și, în consecință, $\bar{p}_{cr} < p_{cr}$. Compresiunea axială micșorează presiunea critică.

Dacă $F_1 > 0$, atunci $\sigma_1 > 0$ și $\text{sign}\left(\frac{\sigma_1}{p_2}\right) = -1$, încît $\bar{p}_{cr} > p_{cr}$. Întinderea axială mărește presiunea critică.

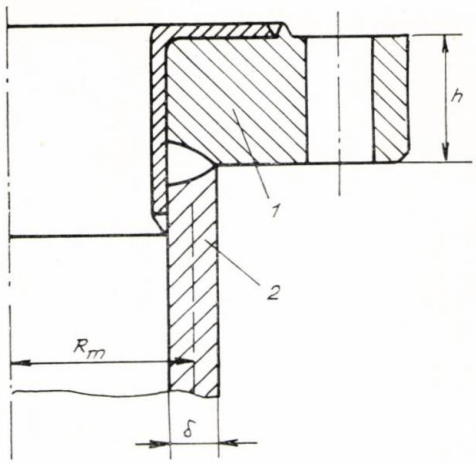


Fig. 10. Îmbinarea dintre o flanşă plată, *1*, şi un recipient cilindric cu perete subţire, *2*, din material anticorosiv.

În fiecare dintre cazurile analizate se impune ca:

$$p_2 \leqslant \frac{\overline{p}_{cr}}{c_{st}}$$

în care $c_{st} = 4{,}5 - 7{,}5$ este coeficientul de siguranţă la pierderea stabilităţii.
Sarcinile axiale F_1 şi F_2 trebuie considerate şi la calculul eforturilor unitare meridionale, în vederea verificării rezistenţei mecanice a corpurilor 1 şi 2.

3. 2. *Îmbinarea dintre flanşă şi corpul recipientului*

În cazul îmbinării nedemontabile dintre o flanşă şi un corp cilindric, construite din materiale cu caracteristici fizice diferite (fig. 10), pot apărea eforturi unitare, determinate de tendinţa de dilatare diferită a elementelor îmbinării. Dacă coeficientul de dilatare termică şi temperatura corpului cilindric sînt mai mari decît mărimile corespunzătoare ale flanşei, atunci la o variaţie ΔT a temperaturii corpului cilindric şi respectiv, a temperaturii flanşei, raza acestora are tendinţa să varieze cu valorile următoare:
— deplasarea radială a corpului mantalei cilindrice,

$$\Delta r_T = \alpha_m \cdot R_m \cdot \Delta T_m \qquad (32)$$

— deplasarea radială a flanşei în zona îmbinării cu corpul cilindric,

$$\Delta r_{F,T} = \alpha_F \cdot R_F \cdot \Delta T_F \qquad (33)$$

Deoarece în secţiunea comună corpul cilindric şi flanşa au o deplasare comună, W, diferită de deplasarea determinată de dilatare, vor apărea (în această secţiune) o forţă P_0 şi un moment M_0, necunoscute, (fig. 11). Aceste sarcini determină o încărcare axialsimetrică a celor două elemente. Prin rezolvarea ecuaţiei de echilibru a învelişului cilindric, încărcat axialsimetric [2, 3]:

$$\frac{d^4 w}{dx^4} + 4\,k^4\,w = 0$$

în care:

$k = \dfrac{\sqrt[4]{3(1-\mu^2)}}{\sqrt{R_m \cdot \delta}}$ este coeficient de amortizare iar μ-coeficientul contracţiei transversale sau coeficientul lui Poisson, se obţine ecuaţia deplasării radiale [5]:

$$w = \frac{2k\,R_m^2 \cdot e^{-kx}}{E \cdot \delta}\,[(k \cdot M_0 - P_0)\cos kx - M_0\,k \cdot \sin kx] \qquad (34)$$

unde E este modulul de elasticitate al materialului mantalei cilindrice 2 (fig. 10).
În secţiunea de îmbinare, $x = 0$, deplasarea radială şi rotaţia învelişului:

$$\left.\begin{aligned} w_0 &= \frac{2k \cdot R_m^2}{E^{(T)} \cdot \delta} \cdot (kM_0 - P_0) \\ \varphi_0 &= \left(\frac{dw}{dx}\right)_{x=0} = \frac{2 \cdot k^2 \cdot R_m^2}{E^{(T)} \cdot \delta} \cdot (P_0 - 2k \cdot M_0) \end{aligned}\right\} \qquad (35)$$

Deplasarea radială şi rotaţia flanşei la x = 0 au expresiile [5]:

$$\left.\begin{aligned} w_{F,0} &= \frac{R_G \cdot R_m}{E_F^{(T)} \cdot A_F} \cdot P_0 + \frac{h}{2} \cdot \varphi_{F,0} \\ \varphi_{F,0} &= \frac{R_G \cdot R_m}{E_F^{(T)} \cdot I_F} \cdot \left(M_0 + \frac{h}{2} P_0\right) \end{aligned}\right\} \qquad (36)$$

în care A_F = aria secţiunii transversale a flanşei, E_F este modulul de elasticitate al materialului flanşei 1 (fig. 10).
I_F = momentul de inerţie al secţiunii transversale a flanşei.

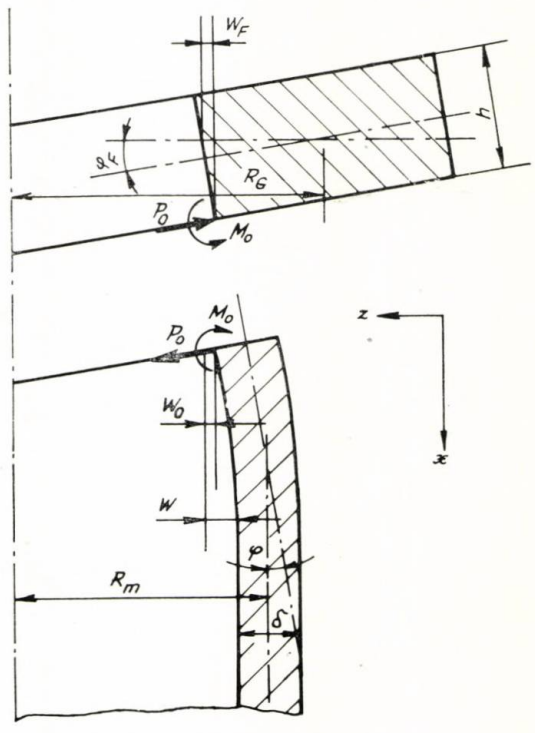


Fig. 11. Flanşa şi mantaua cilindrică cu forţe, P_0, şi momente de contur, M_0.

3. 2. 1. Recipient încălzit, fără presiune interioară

Prin rezolvarea, în acest caz, a sistemului ecuațiilor de compatibilitate a deformațiilor și rotațiilor în zona îmbinării, se obțin expresiile pentru efortul de contur P_0 și momentul de contur M_0:

$$\left.\begin{aligned} M_0 &= K_1 \cdot \delta^2 \cdot \sigma_T \\ P_0 &= K_2 \cdot \delta \cdot \sigma_T \end{aligned}\right\} \qquad (37)$$

unde:

$$K_1 = \frac{E_F \cdot V}{V\left(6 \cdot E \cdot \frac{R_G \cdot \delta}{A_F} \cdot \frac{\delta}{h} - 2 \cdot C_2 \cdot E_F\right) + 2 \cdot C_1 \cdot E_F \sqrt{\frac{Rm}{\delta}} + 4 \cdot E \cdot \frac{R_G \cdot \delta}{A_F}}$$

$$K_2 = \frac{E_F}{V\left(6 \cdot E \cdot \frac{R_G \cdot \delta}{A_F} \cdot \frac{\delta}{h} - 2 \cdot C_2 \cdot E_F\right) + 2C_1 \cdot E_F \sqrt{\frac{R_m}{\delta}} + 4 \cdot E \cdot \frac{R_G \cdot \delta}{A_F}}$$

$$V = \frac{C_2 \cdot E_F \cdot \left(\frac{h}{\delta}\right)^2 - 3 \cdot E \cdot \frac{R_G \delta}{A_F} \cdot \frac{h}{\delta}}{6 \cdot E \cdot \frac{R_G \cdot \delta}{A_F} + 2 \cdot C_3 \cdot E_F \cdot \frac{\delta}{R_m} \cdot \left(\frac{h}{\delta}\right)^2}$$

$C_1 = \sqrt[4]{3\,(1 - \mu^2)}$; $C_2 = C_1^2$; $C_3 = C_1^3$

$$\sigma_{(T)} = E \cdot (\alpha_m \cdot \Delta T_m - \alpha_F \cdot \Delta T_F) \qquad (37.1)$$

Din relațiile (34) și (37) se obține expresia deplasării radiale:

$$w = \frac{2 \cdot C_1 \cdot R_m}{E} \sqrt{\frac{R_m}{\delta}}\, e^{-kx} \left[\left(C_1 \cdot \sqrt{\frac{\delta}{R_m}} \cdot K_1 - K_2\right) \cdot \cos kx - C_1 \sqrt{\frac{\delta}{R_m}} \cdot \sin kx\right] \sigma_{(T)} \qquad (38)$$

pe baza căreia se calculează apoi [2, 5]:

— efortul inelar,

$$S_\varphi = -\frac{E \cdot \delta}{R_m} \cdot w$$

— momentul meridional la distanța x:

$$M_x = -D \cdot \frac{d^2 w}{dx^2} = K_1 \cdot e^{-kx} \left[\cos kx - \frac{K_2}{K_1} \sqrt{\frac{\delta}{R_m}} \cdot \sin kx\right] \delta^2 \cdot \sigma_{(T)}$$

în care:

$$D = \frac{E \cdot \delta^3}{12\,(1 - \mu^2)}$$

— momentul inelar:

$$M_\varphi = \mu \cdot M_x$$

Efortul axial, în cazul corpurilor cilindrice, $S_x = 0$. Eforturile unitare datorită diferenței de dilatare a flanșei și mantalei cilindrice au expresiile:

a — *pentru mantaua cilindrică*

— efortul unitar meridional;

$$\sigma_x = \frac{S_x}{\delta} \pm \frac{6Mx}{\delta^2} = \pm 6K_1\, e^{-kx} \left(\cos kx - \frac{K_2}{K_1} \cdot \sqrt{\frac{\delta}{R_m}} \cdot \sin kx\right) \cdot \sigma_{(T)} \qquad (39)$$

— efortul unitar inelar:

$$\sigma_\varphi = \frac{S_\varphi}{\delta} \pm \frac{6M_\varphi}{\delta^2} = 2\,C_1 \sqrt{\frac{R_m}{\delta}}\, e^{-kx} \left[\left(C_1 \sqrt{\frac{\delta}{R_m}} \cdot K_1 - K_2\right) \cdot \cos kx - C_1 \sqrt{\frac{\delta}{R_m}} \cdot \sin kx\right] \sigma_{(T)} \pm \mu\sigma_x \qquad (40)$$

În practică, adesea $E_F = E$. În acest caz, factorii adimensionali K_1, K_2 și V vor avea expresii mai simple și se notează cu $\overline{K}_1$, $\overline{K}_2$ și $\overline{V}$, încît:

$$\left.\begin{aligned} M_0 &= \overline{K}_1 \cdot \delta^2 \cdot \sigma_{(T)} \\ P_0 &= \overline{K}_2 \cdot \delta \cdot \sigma_{(T)} \end{aligned}\right\} \qquad (41)$$

Eforturile unitare σ_x și σ_φ la cota $x = 0$ (în secțiunea de îmbinare), au, în acest caz, valori maxime, date de relațiile:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{x_0} &= \pm 6\, \overline{K}_1 \cdot \sigma_{(T)} \\ \sigma_{\varphi_0} &= K \cdot \sigma_{(T)} \pm \mu \cdot \sigma_{x_0} \end{aligned}\right\} \qquad (42)$$

în care:

$$K = 2 \cdot C_1 \cdot \overline{K}_1 \sqrt{\frac{R_m}{\delta}} \left(C_1 \sqrt{\frac{\delta}{R_m}} - \frac{\overline{K}_2}{\overline{K}_1}\right) \qquad (43)$$

iar $\overline{K}_1$ și $\overline{K}_2$, pentru cazul $\mu = 0{,}3$, se iau din tabelele 7 și 8, în funcție de rapoartele adimensionale $\frac{R_G \cdot \delta}{A_F}$; $\frac{R_m}{\delta}$ și $\frac{h}{\delta}$

b — *pentru flanșă*

— efortul unitar inelar (se consideră că apar numai eforturi unitare inelare)

$$\sigma_\varphi = K_3 \cdot \sigma_{(T)} \qquad (44)$$

în care:

$$K_3 = \frac{R_G \cdot \delta}{A_F} \cdot \left[K_2 + 3\,(2K_1 \cdot \frac{\delta}{h} + K_2)\right]$$

În cazul $E_F = E_1$ în relația lui K_3 se înlocuiește K_1 cu $\overline{K}_1$ și K_2 cu $\overline{K}_2$.

3. 2. 2. Recipient încălzit și cu presiune interioară

În acest caz, efortul P_o și momentul meridional M_o se vor datora atît diferenței de dilatare termică, cît și rigidităților diferite ale flanșei și mantalei. Tendința de deformare radială sub efectul presiunii interioare a mantalei și a flanșei este diferită.

Pe circumferința de îmbinare a suprafeței mediane a mantalei, tendința de deformare radială datorită presiunii interioare este:

— pentru mantaua cilindrică:

$$\Delta r_p = \frac{2 - \mu}{2 \cdot E \cdot \delta} \cdot p \cdot R_m^2 \qquad (45)$$

— pentru flanșă, considerată ca un element inelar dintr-un corp cu perete gros [3],

$$\Delta r_{F,p} = \frac{p \cdot R_m}{E_F \cdot (\beta^2 - 1)} \cdot [\beta_r^2 \cdot (1 + \mu) + (1 - 2\mu)] \qquad (46)$$

Tabela 7

$\frac{R_G \cdot \delta}{A_F}$	$\frac{R_m}{\delta}$	Factorul adimensional $10^2 \cdot \overline{K}_1$							
		$\frac{h}{\delta} = 3$	$\frac{h}{\delta} = 4$	$\frac{h}{\delta} = 5$	$\frac{h}{\delta} = 6$	$\frac{h}{\delta} = 7$	$\frac{h}{\delta} = 8$	$\frac{h}{\delta} = 9$	$\frac{h}{\delta} = 10$
1	30	2,6	4,75	6,59	7,08	7,58	7,89	8,14	8,33
1	50	2,34	4,44	6,50	7,09	7,70	8,15	8,47	8,71
1	100	2,07	4,09	6,02	6,89	7,68	8,25	8,67	9,00
1	150	1,86	3,78	5,68	6,66	7,51	8,16	8,66	9,03
2	30	—0,758	0,448	1,65	2,49	3,18	3,72	4,15	4,49
2	50	—0,687	0,424	1,61	2,52	3,28	3,84	4,38	4,47
2	100	—0,593	0,380	1,50	2,42	3,26	3,96	4,53	5,00
2	150	—0,530	0,348	1,40	2,31	3,17	3,89	4,53	5,04
3	30	—1,87	—1,21	—0,380	0,410	1,07	1,59	2,02	2,36
3	50	—1,70	—1,15	—0,380	0,410	1,07	1,67	2,14	2,52
3	100	—1,48	—1,03	—0,348	0,404	1,09	1,70	2,22	2,66
3	150	—1,33	—0,96	—0,320	0,380	1,06	1,68	2,22	2,68
4	30	—2,54	—2,09	—1,47	—0,754	—0,150	0,370	0,807	1,18
4	50	—2,37	—1,98	—1,44	—0,761	—0,154	0,386	0,861	1,27
4	100	—1,99	—1,76	—1,33	—0,730	—0,153	0,393	0,896	1,35
4	150	—1,78	—1,57	—1,23	—0,697	—0,149	0,388	0,940	1,36

Tabela 8

$\frac{R_G \cdot \delta}{A_F}$	$\frac{R_m}{\delta}$	Factorul adimensional $10^2 \cdot \overline{K}_2$							
		$\frac{h}{\delta} = 3$	$\frac{h}{\alpha} = 4$	$\frac{h}{\delta} = 5$	$\frac{h}{\delta} = 6$	$\frac{h}{\delta} = 7$	$\frac{h}{\delta} = 8$	$\frac{h}{\delta} = 9$	$\frac{h}{\delta} = 10$
1	30	5,77	6,06	6,36	6,50	6,62	6,68	6,75	6,81
1	50	4,65	4,79	5,17	5,25	5,36	5,45	5,52	5,57
1	100	3,47	3,62	3,80	3,91	4,01	4,09	4,15	4,20
1	150	2,89	3,02	3,16	3,26	3,34	3,41	3,47	3,51
2	30	4,57	4,56	4,61	4,69	4,77	4,85	4,92	4,98
2	50	3,84	3,82	3,87	3,95	4,02	4,08	4,15	4,20
2	100	2,98	2,97	3,01	3,03	3,13	3,19	3,24	3,29
2	150	2,55	2,54	2,57	2,60	2,66	2,71	2,76	2,81
3	30	4,05	3,90	3,85	3,85	3,87	3,91	3,95	3,99
3	50	3,46	3,36	3,31	3,31	3,34	3,37	3,41	3,44
3	100	2,77	2,69	2,66	2,66	2,68	2,71	2,73	2,77
3	150	2,42	2,33	2,29	2,29	2,32	2,34	2,37	2,40
4	30	3,73	3,52	3,41	3,35	3,33	3,34	3,35	3,37
4	50	3,25	3,08	2,99	2,94	2,92	2,93	2,94	2,96
4	100	2,62	2,51	2,45	2,41	2,40	2,40	2,41	2,43
4	150	2,28	2,15	2,14	2,12	2,11	2,11	2,12	2,14

unde:

$$\beta_r = \frac{R_e}{R_m} = \frac{R_e}{R_i + \delta}$$

Ca urmare a acestui fapt, calculul mărimilor M_0, P_0, W, S_φ M_x, M_φ, se va face cu relațiile stabilite în cazul precedent, în care se va înlocui $\sigma_{(T)}$ cu $\sigma_{(T,p)}$ dat de relația [6]:

$$\sigma_{(T,p)} = E \cdot \left\{ (\alpha_m \cdot \Delta T_m - \alpha_F \cdot \Delta T_F) + \right.$$

$$\left. + \frac{p \cdot R_m}{2\delta} \left[\frac{2 - \mu}{E} - \frac{2}{E_F} \cdot \frac{\delta}{R_m} \cdot \frac{\beta_r^2 (1 + \mu) + (1 - 2\mu)}{\beta^2 - 1} \right] \right\} \quad (47)$$

Eforturile unitare totale în secțiunea de îmbinare σ_{x_0} și σ_{φ_0} rezultă, în acest caz, din suprapunerea eforturilor unitare, datorită efectului de contur cu eforturile unitare determinate de presiunea interioară. Pentru mantaua cilindrică, în cazul $E_F = E$, se obține:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{x_0} &= \frac{p \cdot R_m}{2\delta} \pm 6 \cdot \overline{K}_1 \cdot \sigma_{(T,p)} \\ \sigma_{\varphi_0} &= \frac{p \cdot R_m}{\delta} + K \cdot \sigma_{(T,p)} \pm \mu \sigma_{x_0} \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

3. 3. *Aplicații*

3.3.1. Efectul dilatării termice diferite a elementelor asamblate în paralel

Se consideră un recipient cilindric vertical (fig. 9-b) cu $D_1 = 1{,}6$ m; $\sigma_1 = 20$ mm; $D_2 = 1{,}7$ m; $L = 2{,}5$ m,

care urmează să funcționeze la următorii parametri de regim: $p_1 = 0{,}6 \frac{MN}{m^2}$; $p_2 = 1{,}2 \frac{MN}{m^2}$ (p_1 și p_2 sînt presiuni relative sau suprapresiuni), $T_1 = 150°C$; $T_2 = 180°C$. Temperatura de montaj $T_0 = 20°C$.

Inelele de rigidizare *3* au o rigiditate care poate fi considerată infinită în comparație cu rigiditatea elementelor *1* și *2*.

Materialul de construcție al recipientului *1* și al cămășii de încălzire, *2*, au următoarele caracteristici fizice:

	σ_c $\left[\frac{MN}{m^2}\right]$		E $\left[\frac{MN}{m^2}\right]$		α [grd^{-1}]	μ
	20°C	200°C	20°C	200°C		
Recipientul, 1	260	220	$2{,}1 \times 10^5$	$1{,}865 \times 10^5$	$1{,}7 \times 10^{-5}$	0,29
Cămașa de încălzire, 2	270	240	$2{,}1 \times 10^5$	$1{,}9 \times 10^5$	$1{,}2 \times 10^{-5}$	0,29

A. FORȚELE AXIALE CARE SOLICITĂ ELEMENTELE ASAMBLATE ÎN PARALEL

a) Forța axială F_t, datorită dilatării termice diferite, se calculează cu relația (22), în care:

$$\Delta T_1 = T_1 - T_0 = 130 \text{ grd}; \quad \Delta T_2 = T_2 - T_0 = 160 \text{ grd};$$

$$A_1 = \frac{\pi}{4}(D_{1,e}^2 - D_1^2) = 0{,}102 \text{ m}^2;$$

$$A_2 = \frac{\pi}{4}(D_{2,e}^2 - D_2^2) = 0{,}065 \text{ m}^2;$$

$$E_1^{150} = 1{,}91 \times 10^5 \frac{MN}{m^2} \qquad E_2^{180} = 1{,}93 \times 10^5 \frac{MN}{m^2}.$$

Se obține:

$$F_t = \frac{1{,}7 \times 10^{-5} \times 130 - 1{,}2 \times 10^{-5} \times 160}{\frac{1}{1{,}91 \times 10^5 \times 0{,}102} + \frac{1}{1{,}93 \times 10^5 \times 0{,}065}} = 2{,}21 \ MN.$$

b) Forța totală datorită presiunii se calculează cu relația (24), în care în acest caz $p_3 = 0$, astfel că rezultă:

$$F_p = \frac{\pi}{4} \times 1{,}6^2 \times 0{,}6 - \frac{\pi}{4}(1{,}7^2 - 1{,}64^2) \times 1{,}2 = 1{,}01 \ MN.$$

Forța datorită presiunii în cilindrii 1 și 2 rezultă din relațiile (28):

$$F_{p,1} = \frac{1}{1 + \frac{c_2}{c_1}} \cdot F_p = \frac{1{,}01}{1 + \frac{5{,}01 \times 10^3}{7{,}8 \times 10^3}} = 0{,}615 \ MN$$

$$F_{p,2} = \frac{1}{1 + \frac{c_1}{c_2}} \cdot F_p = \frac{1{,}01}{1 + \frac{7{,}8 \times 10^3}{5{,}01 \times 10^3}} = 0{,}4 \ MN$$

în care:

$$c_1 = \frac{E_1^{(150)} \cdot A_1}{L} = \frac{1{,}91 \times 10^5 \times 0{,}102}{2{,}5} = 7{,}8 \times 10^3$$

$$c_2 = \frac{E_2^{(180)} \cdot A_2}{L} = \frac{1{,}93 \times 10^5 \times 0{,}065}{2{,}5} = 5{,}01 \times 10^3.$$

c. Forțele totale în cele două corpuri cilindrice. Din relațiile (18), se calculează:

$$\Delta L_1^{(T)} = \alpha_1 \cdot L \cdot (T_1 - T_0) = 5{,}52 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$\Delta L_2^{(T)} = \alpha_2 \cdot L \cdot (T_2 - T_0) = 4{,}8 \times 10^{-3} \text{ m}$$

de unde rezultă: $\Delta L_1^{(T)} > \Delta L_2^{(T)}$, astfel încît, conform relațiilor (29) și (30), se obține:

$$F_1 = F_{p,1} - F_t = 0{,}615 - 2{,}21 = -1{,}595 \ MN$$

$$F_2 = F_{p,2} + F_t = 0{,}4 + 2{,}21 = 2{,}61 \ MN.$$

B. EFECTUL ÎNCĂRCĂRII AXIALE ASUPRA STĂRII DE SOLICITARE

a. *Corpul cilindric 1*

La calculul efortului unitar echivalent, datorită acțiunii presiunii interioare în zona de lungime L (fig. 9-b), trebuie să se considere și efectul determinat de încărcarea cu forța F_1:

— efortul unitar meridional:

$$\sigma_1 = \frac{p_1 \cdot D_{1,m}}{4\delta_1} + \frac{F_1}{\pi \cdot D_{1,m} \cdot \delta_1} = \frac{0{,}6 \times 1{,}62}{4 \times 0{,}02} - \frac{1{,}595}{3{,}14 \times 1{,}62 \times 0{,}02} = -3{,}7 \ MN/m^2$$

în care

$$D_{1,m} = D_1 + \delta_1 = 1{,}6 + 0{,}02 = 1{,}62 \text{ m}$$

— efortul unitar inelar:

$$\sigma_2 = \frac{p_1 \cdot D_{1,m}}{2\delta_1} = \frac{0{,}6 \times 1{,}62}{2 \times 0{,}02} = 24{,}3 \ MN/m^2$$

— efortul unitar echivalent:

$$\sigma_{ech} = \sqrt{\sigma_1^2 - \sigma_1\sigma_2 + \sigma_2^2} = \sqrt{(3{,}7)^2 + (24{,}3)^2 + 3{,}7 \times 24{,}3} = 26{,}4 \ MN/m^2$$

are o valoare mai mare decît în zonele neprevăzute cu cămașă de încălzire, unde $\sigma_{ech} = \sigma_2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 20{,}8 \frac{MN}{m^2}$,

— La verificarea presiunii critice exterioare, $\bar{p}_{cr}$, se va utiliza relația (31), în care relația pentru presiunea critică laterală p_{cr} se va alege în funcție de domeniul, elastic sau plastic, în care are loc pierderea stabilității. În acest scop, se calculează:

— valoarea minimă necesară a presiunii critice laterale:

$$(p_{cr})_{min} = c_{st} \cdot p_2 = 4{,}5 \times 1{,}2 = 5{,}4 \frac{MN}{m^2}$$

— efortul unitar inelar calculat pentru presiunea critică minimă:

$$(\sigma_{2,cr})_{min} = \frac{(p_{cr})_{min} \cdot D_{1,m}}{2 \cdot \delta_1} = \frac{5{,}4 \times 1{,}62}{2 \times 0{,}02} = 218 \frac{MN}{m^2}$$

Deoarece

$$(\sigma_{2,cr})_{min} < \sigma_{c,1}^{(150°)} = 250 \frac{MN}{m^2}$$

pierderea stabilității are loc în domeniul elastic.

— Lungimea critică:

$$L_{cr} = 1{,}11 \cdot D \cdot \sqrt{\frac{D}{\delta_1}} = 1{,}11 \times 1{,}62 \sqrt{\frac{1{,}62}{0{,}02}} = 16{,}2 \text{ m}.$$

Deoarece $L < L_{cr}$, calculul lui p_{cr} se va face cu relaţia [2] pentru cilindri scurţi:

$$p_{cr} = \frac{E}{1-\mu} \cdot \frac{\delta}{r} \cdot \left\{ \frac{1}{(n^2-1)\left(\frac{2}{1-\mu} + N^2\right) \cdot N^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{12}\left(\frac{\delta}{r}\right)^2 \left[n^2 - 1 + 2\,\frac{n^2-1+\mu}{N^2} + \frac{n^4}{(n^2-1)\cdot N^4} \right] \right\}$$

unde:

$$N = \frac{n \cdot L}{\pi \cdot r};$$

$$r = \frac{D_{1,m}}{2}$$

$n = \mathrm{E}\,(n^*)$ — este partea întreagă a lui n^*

$$n^* = 2{,}74 \cdot \sqrt[4]{\left(\frac{r}{L}\right)^2 \cdot \frac{r}{\delta}}.$$

În urma calculelor, se obţine $n^* = 3{,}84$ şi

$$p_{cr,1} = 8{,}85\ \frac{MN}{m^2} \quad \text{pentru} \quad n = n_1 = 3$$

$$p_{cr,2} = 5{,}51\ \frac{MN}{m^2} \quad \text{pentru} \quad n = n_2 = 4$$

$$p_{cr,3} = 7{,}05\ \frac{MN}{m^2} \quad \text{pentru} \quad n = n_3 = 5$$

Cu valoarea minimă obţinută pentru p_{cr} se calculează efortul unitar axial critic:

$$\sigma_{1,cr} = 0{,}24 \cdot \frac{E_1^{(150)} \cdot \delta_1}{D_{1,m}} = \frac{0{,}24 \times 1{,}91 \times 10^5 \times 0{,}02}{1{,}62} = 565\ \frac{MN}{m^2}$$

după care din relaţia (31) rezultă:

$$\bar{p}_{cr} = p_{cr}\left(1 - \frac{\sigma_1}{\sigma_{1,cr}}\right) = 5{,}51\left(1 - \frac{15{,}6}{565}\right) = 5{,}38\ \frac{MN}{m^2}$$

în care:

$$\sigma_1 = \frac{|F_1|}{\pi \cdot D_{1,m} \cdot \delta_1} = \frac{1{,}595}{3{,}14 \times 1{,}62 \times 0{,}02} = 15{,}6\ \frac{MN}{m^2}$$

Sarcina axială F_1 este de compresiune $\bar{p}_{cr} < p_{cr}$. Coeficientul de siguranţă la stabilitate:

$$c_{st} = \frac{\bar{p}_{cr}}{p_2} = \frac{5{,}38}{1{,}2} = 4{,}47$$

b. Corpul cilindric 2

— Efortul unitar meridional:

$$\sigma_1 = \frac{p_2 \cdot D_{2,m}}{4\delta_2} + \frac{F_2}{\pi \cdot D_{2,m} \cdot \delta_2} = \frac{1{,}2 \times 1{,}71}{4 \times 0{,}01} +$$

$$+ \frac{2{,}61}{3{,}14 \times 1{,}71 \times 0{,}01} = 99{,}7\ \frac{MN}{m^2}$$

— Efortul unitar inelar:

$$\sigma_2 = \frac{p_2 \cdot D_{2,m}}{2\delta_2} = \frac{1{,}2 \times 1{,}71}{2 \times 0{,}01} = 103\ \frac{MN}{m^2}$$

Efortul unitar echivalent:

$$\sigma'_{ech} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - \sigma_1\sigma_2} = 101\ \frac{MN}{m^2}$$

este mai mare decît $\sigma''_{ech} = \frac{\sqrt{3}}{2}\,\sigma_2 = 89\ \frac{MN}{m^2}$, corespunzător situaţiei în care ar acţiona numai presiunea interioară, deoarece $F_2 > 0$.

Coeficientul de siguranţă, ţinînd seama şi de sarcina axială F_2:

$$c' = \frac{\sigma_c^{(180)}}{\sigma'\mathrm{ech}^{(180)}} = \frac{250}{101} = 2{,}47$$

şi fără a ţine seamă de sarcina axială:

$$c'' = \frac{\sigma_c^{(180)}}{\sigma''_{ech}} = \frac{250}{89} = 2{,}81$$

3. 3. 2. Efectul dilatării termice diferite la flanşele plate.

a. Se consideră îmbinarea dintre flanşă şi manta de tipul celei din figura 10, în cazul acţiunii numai a temperaturii, cu următoarele date [5]:

$\Delta T_m = \Delta T_F = 100$ grd.

$E = E_F = 2{,}05 \cdot 10^6\ \frac{daN}{cm^2}$

$\mu = 0{,}3$

$\alpha_m = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ grd.$^{-1}$

$\alpha_F = 1{,}26 \cdot 10^{-5}$ grd.$^{-1}$

$R_m = 500$ mm; $R_G = 538$ mm; $\delta = 10$ mm; $h = 70$ mm

$A_F = 5380$ mm^2

Cu datele anterioare, din tabelele 7 şi 8, se determină $\bar{K}_1 = 7{,}7 \cdot 10^{-2}$ şi $\bar{K}_2 = 5{,}36 \cdot 10^{-2}$, iar din relaţiile (43) şi (37.1), K şi $\sigma_{(T)}$.

$$K = 2 \times 1{,}28 \times 7{,}7 \times 10^{-2}\left[\sqrt{\frac{500}{10}}\left(1{,}28\sqrt{\frac{10}{500}} - \frac{5{,}36 \times 10^{-2}}{7{,}7 \times 10^{-2}}\right)\right] =$$

$$= -0{,}718$$

$$\sigma_{(T)} = 2{,}05 \times 10^6 (1{,}6 \times 10^{-5} \times 10^2 - 1{,}26 \times 10^{-5} \times 10^2) = 697\ \frac{\mathrm{daN}}{\mathrm{cm}^2}$$

Eforturile unitare din manta în secţiunea de îmbinare rezultă din relaţiile (42):

$$\sigma_{x_0} = \pm\, 6 \times 7{,}7 \times 10^{-2} \times 697 = \pm\, 322\ \frac{\mathrm{daN}}{\mathrm{cm}^2}$$

$$\sigma_{\varphi_0} = (-0{,}718 \times 697 \pm 0{,}3 \times 322) = (-500 \pm 95{,}6)\ \frac{\mathrm{daN}}{\mathrm{cm}^2},$$

iar eforturile unitare în flanşă, rezultă conform relaţiei (44):

$$\sigma_F = 0{,}2804 \times 697 = 196\ \frac{\mathrm{daN}}{\mathrm{cm}^2}$$

în care:

$$K_3 = \frac{538 \times 10}{5380}\left[5{,}36 \times 10^{-2} + 3\left(2 \times 7{,}7 \times 10^{-2} \times \frac{10}{70} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + 5{,}36 \times 10^{-2}\right)\right] = 0{,}2804$$

Eforturile unitare σ_{x_0} şi σ_{φ_0} solicită suplimentar cordonul de sudură, datorită tendinţei de dilatare termică diferită a mantalei şi flanşei.

b — Se consideră un recipient prevăzut cu o flanșă plată îmbinată cu mantaua, conform figurii 10, supus presiunii interioare $p_i = 6 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$ și care este încălzit, în exploatare, cu $\Delta T_m = \Delta T_F = 100$ grd. Celelalte date sînt identice cu cele de la exemplul precedent, iar $R_e = 577$ mm.

În acest caz, conform relațiilor (47) și (48):

$$\sigma_{(T,p)} = 2{,}05 \times 10^6 \left\{ 1{,}6 \times 10^{-5} \times 10^2 - 1{,}26 \times 10^{-5} \times 10^2) + \right.$$

$$+ \frac{6 \times 500}{2 \times 10} \left[\frac{2 - 0{,}3}{2{,}05 \times 10^6} - \frac{2}{2{,}05 \times 10^6} \cdot \frac{10}{500} \times \right.$$

$$\left. \left. \times \frac{1{,}338\,(1 + 0{,}3) + (1 - 2 \times 0{,}3)}{1{,}338 - 1} \right] \right\} = 914{,}3 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$$

$$\sigma_{x_0} = 6 \times \frac{500}{10} \pm 6 \times 7{,}7 \times 10^{-2} \times 914{,}3 = (300 \pm 422) \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$$

$$\sigma_{\varphi_0} = 6 \times \frac{500}{10} - 0{,}718 \times 914{,}3 \pm 0{,}3\,(300 \pm 422) =$$

$$[-357 \pm 0{,}3\,(300 \pm 422)] \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$$

Efortul unitar echivalent, în cordonul de sudură, la suprafața interioară $(\sigma_{ech})_i$ și, respectiv, exterioară, $(\sigma_{ech})_e$, are, în acest caz, valorile (conform teoriei a IV-a de rezistență):

$$(\sigma_{ech})_i = 277 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$$

$$(\sigma_{ech})_e = 800 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$$

Din cele ce preced rezultă atît neuniformitatea încărcării pe grosimea cordonului de sudură, cît și pericolul pe care îl reprezintă, pentru rezistența acestuia, efectul determinat de tendința de dilatare diferită a mantalei și a flanșei.

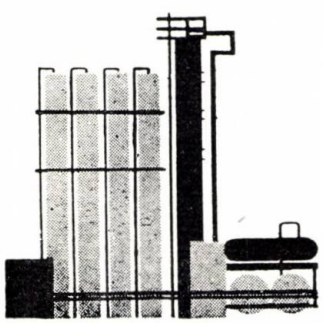
În cazul în care solicitarea cordonului de sudură devine periculoasă, datorită efectului dilatării termice diferite a flanșei și a mantalei (fig. 10), se va recurge la flanșă cu gît.

În cursul manipulării virolelor de grosime mică și diametru mare, în vederea sudării, pot apărea deformații plastice locale [7]. Dacă un recipient constituit din asemenea virole urmează să funcționeze în condiții de fluaj, zonele deformate plastic reprezintă zone probabile de rupere. Local, în aceste zone, deformația crește puternic și, după un timp relativ scurt, devine egală cu lungimea palierului de curgere al materialului de construcție, după care are loc ruperea.

În condiții de funcționare staționară la calcul este necesar să se țină seamă și de fenomenul de îmbătrînire al materialelor adică de micșorarea în timp a valorii caracteristicilor mecanice. În calcule se vor considera valorile caracteristicilor mecanice, în funcție de temperatura de regim și de durata de funcționare.

Bibliografie

5. Szilagyi, L., Forsch. Ing. Wes., **32**, nr. 2, 1966.
6. Jinescu, V. V., „Unele aspecte ale calculului îmbinărilor cu flanșe" (manuscris).
7. Manolache, Z. Buletinul Institutului Politehnic București, 35, nr, 6, 1973, p. 93.



P. Popovici-jr., C. Müller, N. Balacciu

Utilaje cu caracteristici anticorosive, realizate în unitățile industriei chimice

Pentru a putea transpune în practică rezultatele colaborării dintre cercetători și proiectanți, în mod direct și la un nivel tehnic competitiv pe piața mondială, Ministerul Industriei Chimice și-a dezvoltat o puternică rețea proprie de unități ce produc aparate și utilaje protejate anticorosiv, destinate atît instalațiilor chimice din țara noastră, cît și exportului.

În lucrare se prezintă cele mai noi realizări în acest domeniu atît din punct de vedere tehnic, cît și din al tendințelor și perspectivelor pe care le are activitatea de comerț exterior cu aceste produse.

1. Utilaje din materiale cu caracteristici anticorosive

Principalele direcții spre care s-a orientat producția de aparate și utilaje din aliaje și metale rezistente la coroziune (oțeluri anticorosive de tip 18/8 CrNi și 18/8/2 CrNiMo, cupru, aluminiu, nichel, monel) au avut ca punct convergent realizarea unor familii de schimbătoare de căldură, coloane, reactoare și filtre, precum și punerea la punct a fabricației altor utilaje: rezervoare, buncăre, tambure rotative (cristalizatoare, calcinatoare, amestecătoare, omogenizatoare).

Schimbătoarele de căldură, ce se prezintă într-o largă gamă de tipuri și tipodimensiuni, se realizează în variante constructive cu plăci tubulare fixe, cu țevi în ‚U', cu cap flotant (fig. 1) și cu aripioare. În funcție de aceste variante, presiunea de lucru poate atinge valoarea de 325 daN/cm², iar temperaturile de lucru pot varia între —40 și 450°C, pentru suprafețe de transfer de căldură cuprinse între 10 și 1000 m².

Pentru realizarea proceselor chimice de absorbție, desorbție, distilare, sau spălare, se produc coloane cu talere, cu umplutură, la care presiunea de lucru poate atinge valoarea de 25 daN/cm², iar temperaturile de lucru sînt cuprinse între —40 și 450°C.

Din punct de vedere constructiv, coloanele se pot executa fie din tronsoane asamblate cu flanșe, fie dintr-un singur tronson, cu capace elipsoidale cu sau fără manta de încălzire, cu fascicule tubulare axiale sau radiale, cu compensatori de dilatare; echiparea acestor coloane cu elementele cele mai indicate pentru obținerea procesului chimic dorit asigură o operare corectă și precisă a instalațiilor în care sînt montate (fig. 2).

Reactoarele chimice (fig. 3) produse de M.I.Ch. sînt prevăzute cu capace elipsoidale sau taler, cu sau fără manta de încălzire, cu serpentină interioară sau exterioară, pentru diametre pînă la 3200 mm; agitarea se realizează cu ajutorul agitatoarelor tip ancoră, tip elice, sau — mai recent cu turbină.

O deosebită importanță pentru industria chimică românească o are introducerea în fabricație a unor tipuri de filtre, statice sau rotative, ce permit o filtrare fină a substanțelor lichide sub presiune (max. 16 daNcm²) într-un larg interval de temperaturi (de la —40 la 350°C); principalele variante constructive de filtre sînt de tip lentilă (fig. 4), cu agitator, și cu plăci perforate, diametrul maxim fiind de 3000 mm, iar înălțimea maximă de 1200 mm.

În paralel cu producția de aparate și utilaje din aliaje și metale rezistente la coroziune, Ministerul Industriei Chimice și-a dezvoltat producția proprie de pompe centrifuge din oțel inoxidabil, pentru vehicularea lichidelor agresive (fig. 5).

Materialele de construcție utilizate în construcția acestor pompe: pentru piesele în contact cu fluidul agresiv (carcase, rotor, corp, presetupe) s-au folosit oțeluri de tipul T 12MS MoNC 180 (V4A), echivalente cu W. 14408, pentru inelele labirinților, manșoanele de protecție și piulițele de capăt s-au folosit oțeluri echivalente cu W. 14571, iar pentru inelele cuzineților, teflon.

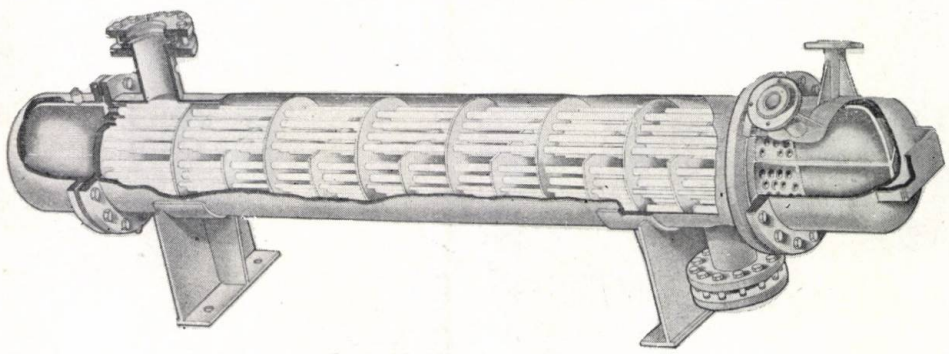


Fig. 1. Schimbător de căldură cu cap flotant.

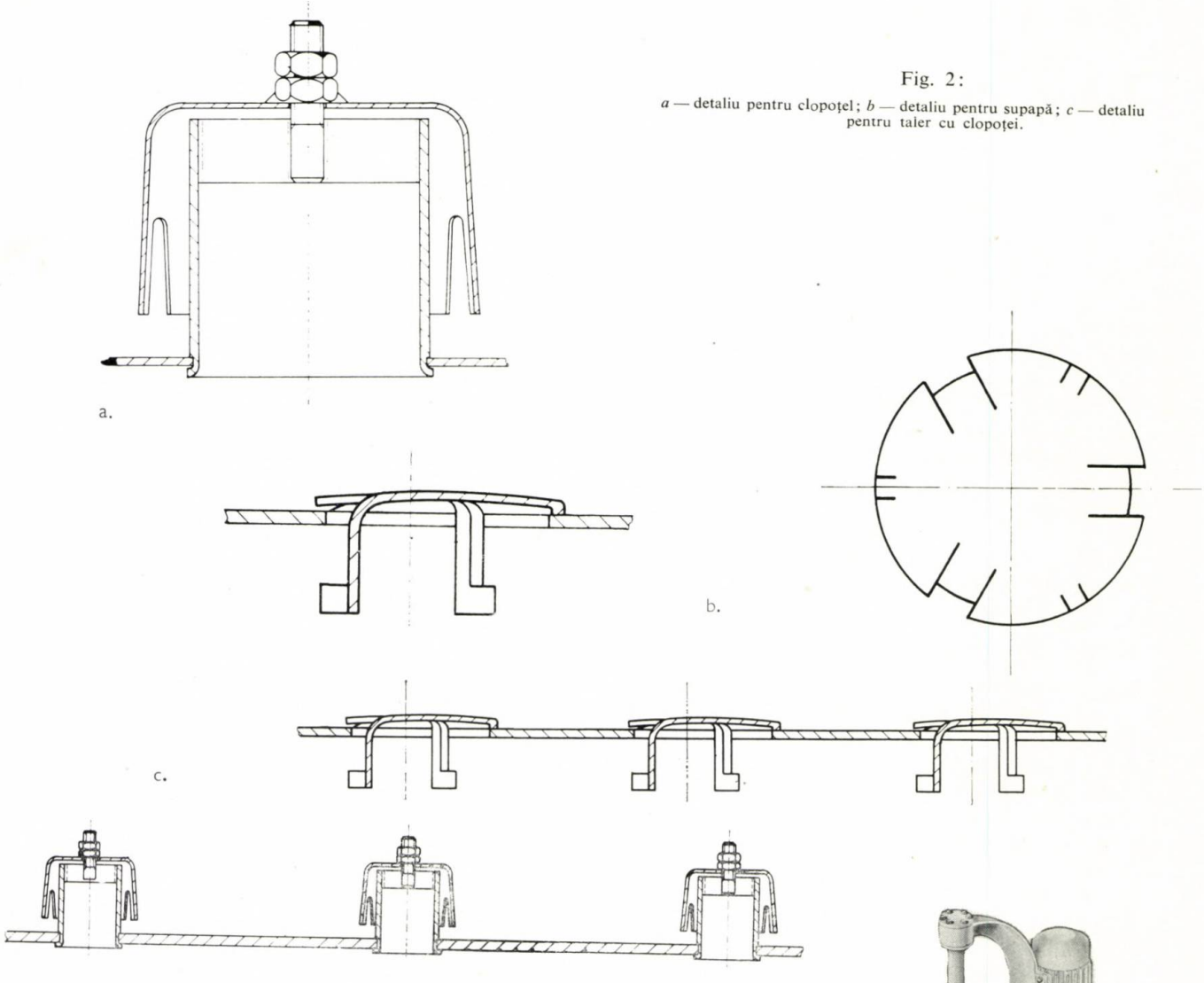


Fig. 2:
a — detaliu pentru clopoţel; *b* — detaliu pentru supapă; *c* — detaliu pentru taler cu clopoţei.

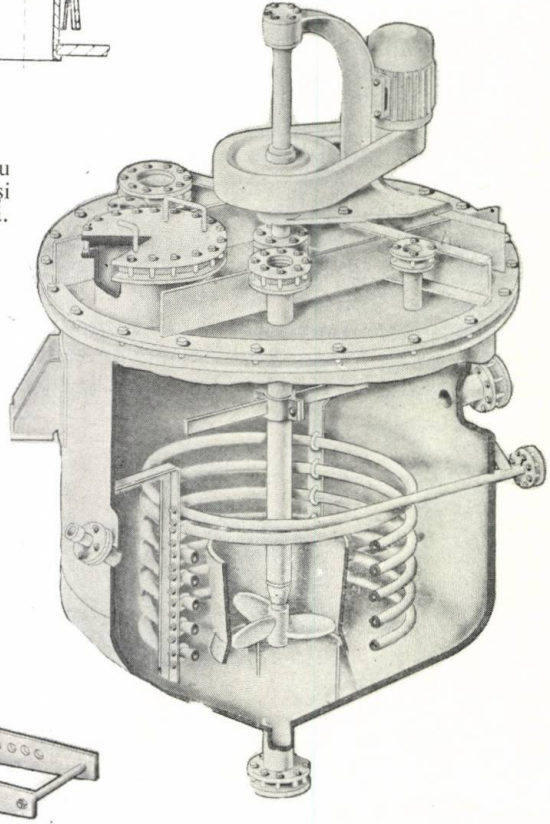


Fig. 3. Reactor cu agitator cu elice şi serpentină interioară.

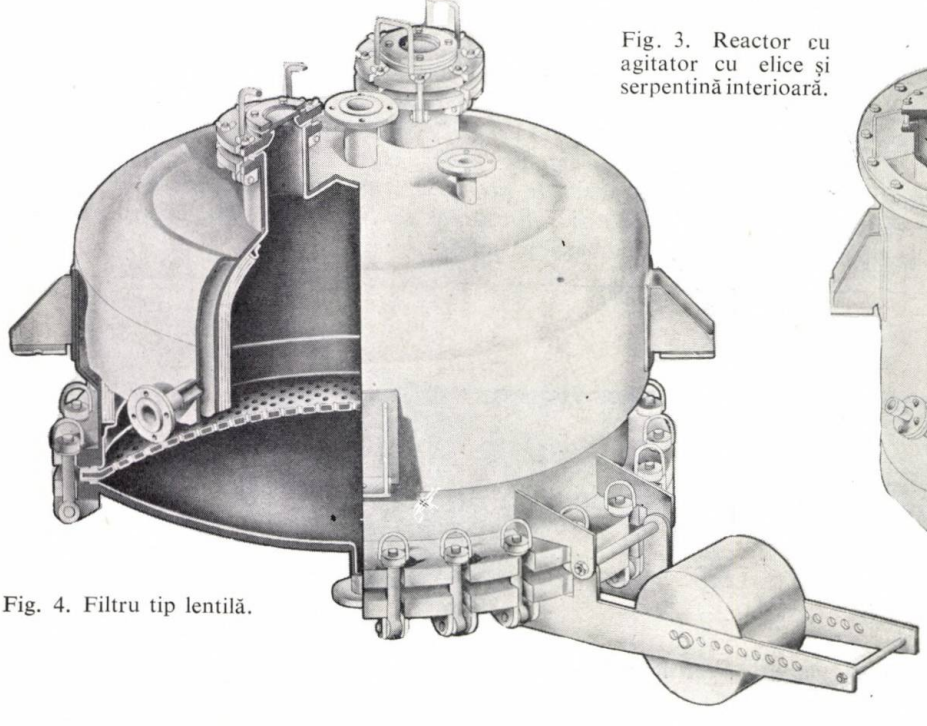


Fig. 4. Filtru tip lentilă.

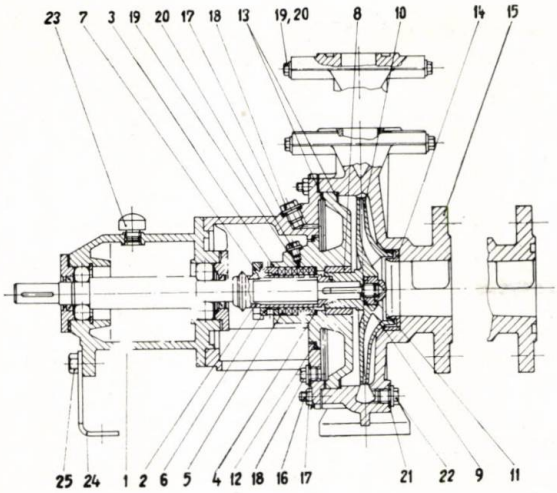


Fig. 5. Pompă centrifugă din oţel inoxidabil pentru industria chimică, tip P.C.N.:

1 — cuzinet; *2* — bucşe de protecţie; *3* — corpul presetupei; *4* — inel; *5* — garnitură; *6* — presgarnitură; *7* — brida presgarniturii; *8* — inel cuzinet; *9* — inel; *10* — rotor; *11* — piuliţă de capăt; *12, 13* — garnitură; *14* — inel; *15* — carcasă în spirală; *16* — prezon; *17* — garnitură; *18* — dop filetat; *19* — garnitură; *20* — dop filetat; *21* — garnitură; *22, 23* — dop filetat; *24* — aparatoare; *25* — şurub.

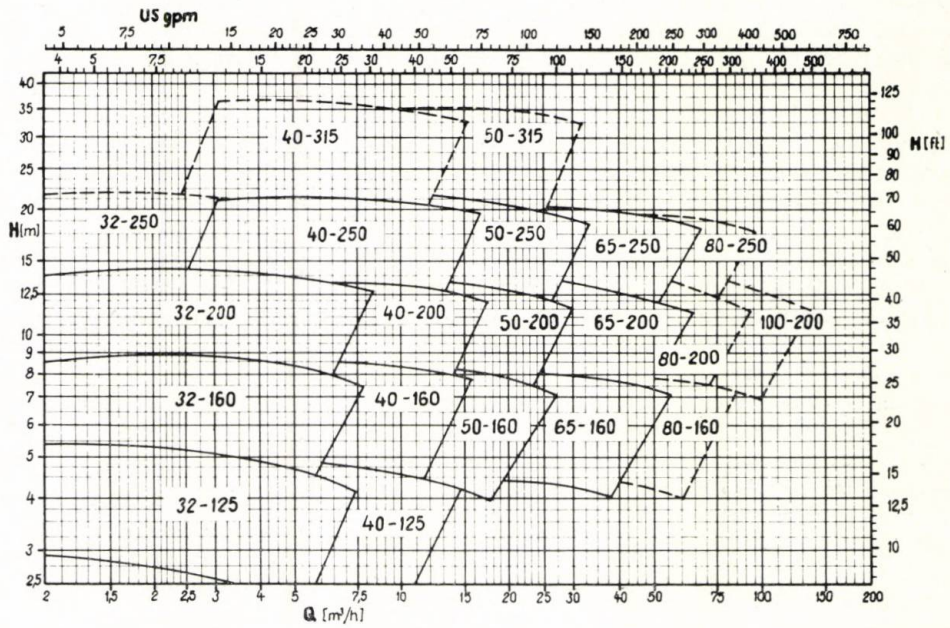


Fig. 6.

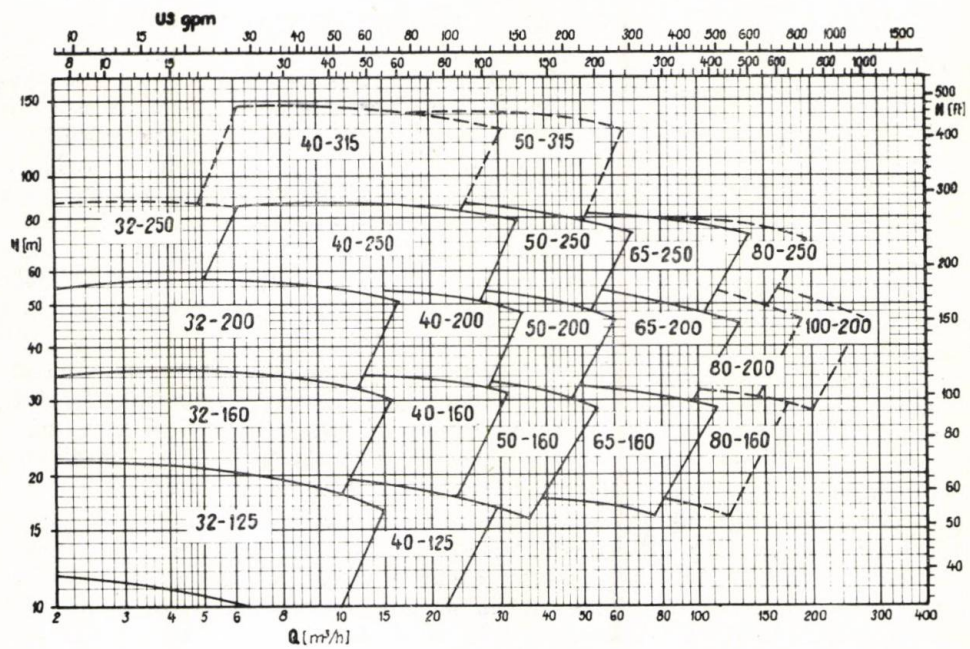


Fig .7.

Tabela 1

CARACTERISTICILE PRINCIPALE ALE POMPELOR TIP P.C.N.

Caracteristici tehnice	U/M	P.C.N.										
		32-160	32-200	40-160	40-200	40-250	50-160	50-200	50-250	65-160	65-200	65-250
Debitul nominal, Q_n	m^3/h	12,5	12,5	25	25	25	50	50	50	100	100	100
Înălțimea de refulare nominală, H_n	m	32	50	32	50	80	32	50	80	32	50	80
Turația nominală, n_n	rot./min	2900	2900	2900	2900	2900	2900	2900	2900	2900	2900	2900
Diametrul racordului de aspirație, D_a	mm	50	50	65	65	65	80	80	80	100	100	100
Diametrul racordului de refulare, D_r	mm	32	32	40	40	40	50	50	50	65	65	65
Diametrul exterior max. al rotorului, D_2	mm	175	210	175	210	260	175	210	260	174	210	260
Turația caracteristică, η_0	—	12,5	10	18	12,9	10	25	20	20	12,5	25	20
Randamentul total, η_t	—	0,59	0,52	0,64	0,60	0,55	0,67	0,66	0,66	0,80	0,76	0,75

Pompele se execută în construcție orizontală, monoetajată, cu admisie axială și refulare verticală. Rotorul este radial, închis, cu palete curbe: camera de aspirație are formă trapezoidală, cu muchiile rotunjite.

Din punctul de vedere al lagărelor (pe rulmenți, sprijiniți în carcasă) pompele tip P.C.N. se fabrică în două variante — ușoare și grele — purtînd indicativele LPCN 25—62, respectiv LPCN 35—80; pentru fluidele a căror temperatură depășește 105°C se recomandă utilizarea lagărelor de fabricație specială, cu serpentină de răcire.

Întrucît aceste pompe vehiculează fluide agresive, s-a dat o mare atenție etanșărilor care se execută în 4 variante constructive.

Pompele sînt echipate cu motoare electrice antiex de 0,8—75 kW, vitezele nominale fiind de 2900 rot/min și 1450 rot/min pentru fiecare dintre aceste viteze, s-au determinat cîmpurile de caracteristici, după cum reiese din figurile 6 și 7.

În tabela 1 sînt redate caracteristicile principale ale pompelor tip P.C.N.

Dotarea unităților specializate în producția de aparate și utilaje, din cadrul Ministerului Industriei Chimice cu turnătorii proprii a permis elaborarea unor oțeluri speciale anticorosive (T 12 MS NC 180, T 12 MS MoNC 180, T 10 MS MoCuCN 250) refractare (T 40 MS NC 260, T 20 SNC 25) și manganoase (T 130 M 135), precum și a unor aliaje de plumb (PbSb 3) aluminiu (ATO, ATS 17) și cupru — zinc (Bz 10 T, Bz 14 T, Bz 4 ZnT). Se creează astfel posibilități proprii de turnare a unor piese rezistente la coroziune, cu greutate pînă la 1000 kg, și gabarit maxim de $1200 \times 1000 \times 800$ mm.

În ultimul timp, au intrat în fabricație și produse cu caracteristici anticorosive din poliesteri armați cu fibre de sticlă: vase (orizontale și verticale), conducte și armături, utilizîndu-se atît materiale românești, cît și străine; diametrele racordurilor se stabilesc la comandă, ele putînd fi de Dn 25, 32, 40, 50, 65, cu dimensiunile racordurilor de legătură, pentru Pn 10.

În figura 8 este indicată diagrama de rezistență a acestor utilaje la diferiți agenți chimici agresivi, în funcție de temperatura de lucru, natura și concentrația agentului respectiv și materialul de construcție.

În afara utilajelor din poliesteri armați cu fibre de sticlă, în prezent, se execută și un larg sortiment de produse din policlorură de vinil: băi decantoare, containere, rezervoare, vase de dozare, ventilatoare centrifugale etc. Aceste produse, rezistente la o gamă foarte mare de acizi, printre care: acizii clorhidric 37%, florhidric 40%, azotic 40%, fosforic 85%, la hidroxizi alcalini 25%, clor, bioxid de sulf, benzen, tetraclorură de carbon, tananți, produse petroliere, sînt deosebit de utilizate în instalațiile chimice, la temperaturi de maximum 60°C și în condiții de evitare a șocurilor termice. Dimensiunile maxime ce se realizează pentru decantoare și vase de dozare sînt de $2000 \times 1000 \times 1000$ mm, iar tehnologia de fabricare este perfect pusă la punct permițînd organizarea fabricației în flux continuu.

2. Utilaje protejate anticorosiv

Punerea la punct a tehnologiilor de protejare anticorosivă a utilajelor pentru industria chimică, din oțeluri nealiate, a fost posibilă numai în condițiile dezvoltării și diversificării producției de emailuri, chituri, mase de șpaclu, adezivi și masticuri cu proprietăți anticorosive.

Protecțiile executate cu asemenea materiale au rolul de a împiedica acțiunea distructivă a diferiților agenți agresivi, asupra utilajelor respective, asigurînd totodată, desfășurarea proceselor tehnologice în condițiile impuse de normele de protecția muncii; aceste protecții trebuie executate în așa fel, încît să nu influențeze proiectarea utilajelor, din punctul de vedere al formei tehnologice și nici rezistența lor mecanică. Tipul protecției anticorosive se stabilește în funcție de natura și concentrația mediilor agresive, temperaturile de exploatare (și variația lor), de posibilitatea apariției unor eroziuni și de modul de amplasare al utilajelor în instalații.

Producția de utilaje protejate anticorosiv prin emailare s-a dezvoltat, în principal, în domeniul fabricării de vase, rezervoare, reactoare, țevi și armături de diferite capacități și rezistente la diferite medii agresive, temperaturi și presiuni de lucru.

Tipul emailului se alege în funcție de temperatura de lucru, natura și concentrația agentului agresiv; conform normelor NU.EM-03 el este de trei calități, fiecare din acestea, proprie pentru anumite medii corosive (fig. 9).

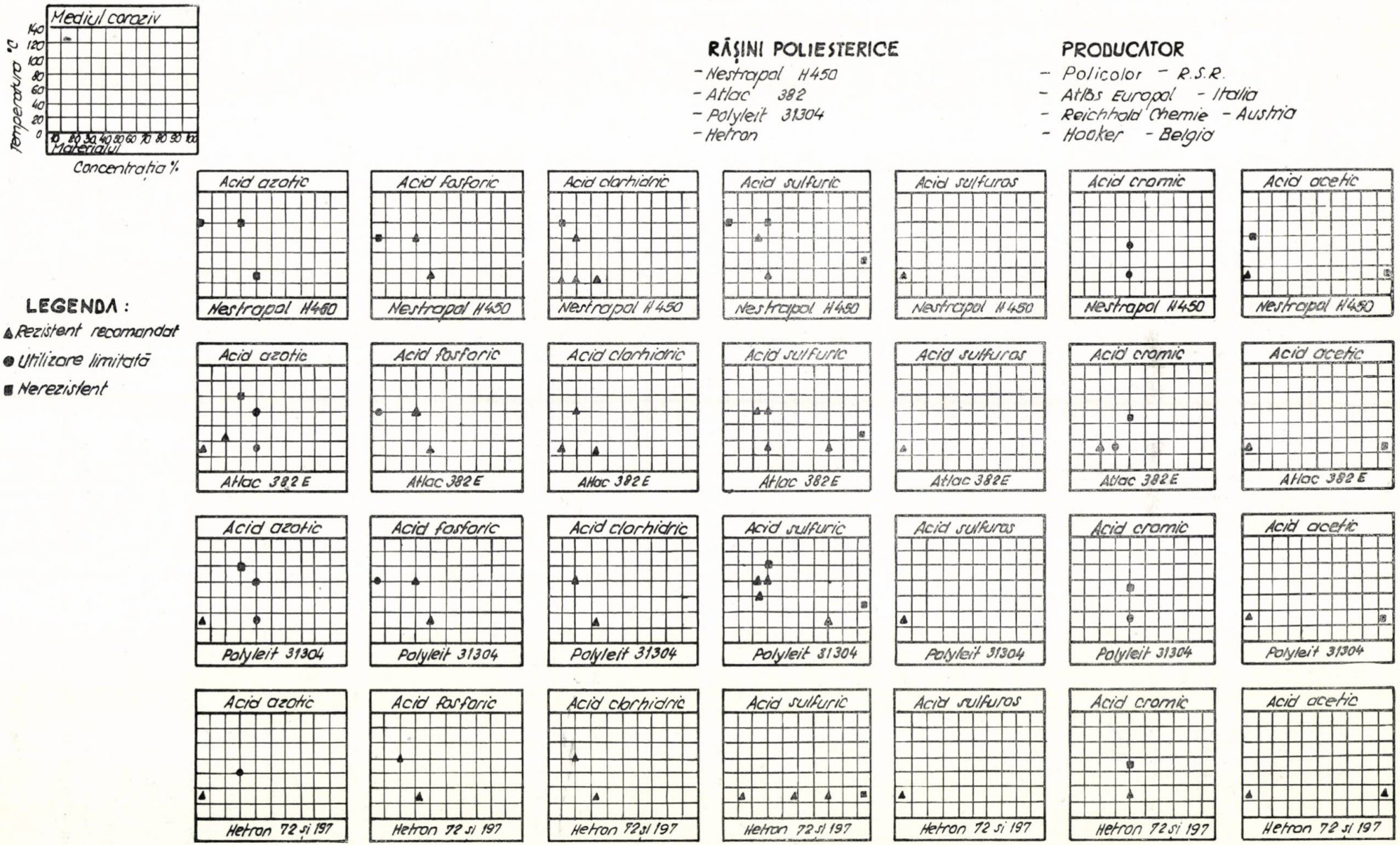


Fig. 8. Diagrama de rezistență la diferiți acizi a utilajelor din poliesteri armați cu fibre de sticlă.

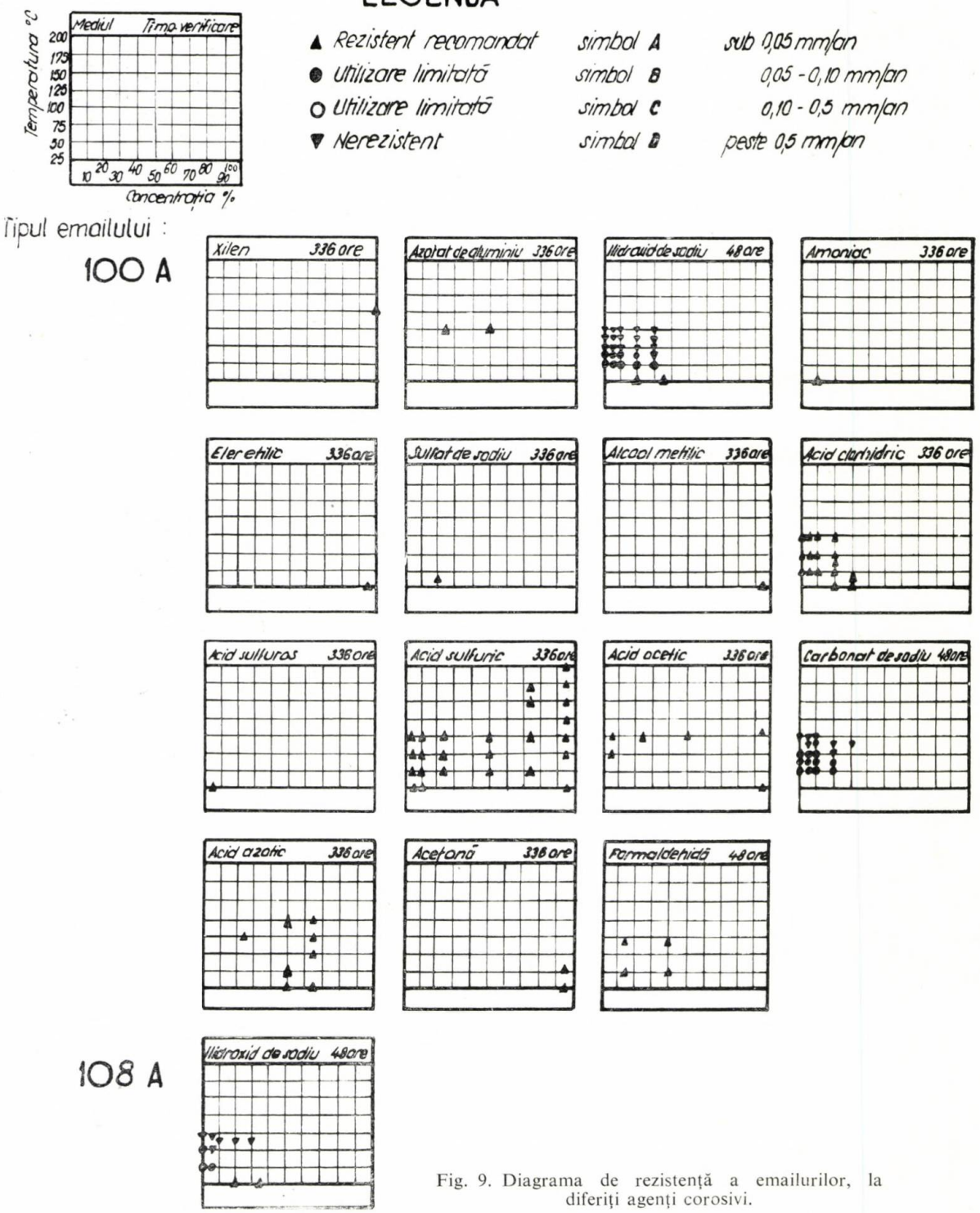


Fig. 9. Diagrama de rezistență a emailurilor, la diferiți agenți corosivi.

Ca urmare a determinărilor de laborator, efectuate de întreprinderea constructoare de utilaje chimice protejate anticorosiv prin emailare, în condiții similare cu cele din producție, s-au trasat diagramele din figura 10 pentru diferite calități de email și parametri de lucru.

Toate acestea permit întreprinderii specializate în producția de utilaje emailate să recomande beneficiarilor cele mai indicate protecții, în funcție de condițiile de lucru specifice fiecărei instalații.

Reactoarele emailate (fig. 11) fabricate într-o gamă de sortimente ce cuprinde de la reactoarele de laborator pînă la cele de mare capacitate (6700 l) prezintă soluții eficiente de amestecare (cu amestecător tip Impeller, sau tip ancoră — fig. 12) și de îmbinare (fig 13).

Temperaturile de lucru pot fi de circa 150°C atît în vas, cît și în mantaua de încălzire, iar presiunile nu depășesc 6 daN/cm², puterile de acționare a amestecătoarelor variind între 0,8 și 7,5 kW.

Pentru transportul fluidelor agresive, se execută diferite țevi și armături emailate (racorduri curbe — 30° și 45° — coturi, reducții, teuri, capace inele corectoare) rezistente la temperaturi maxime de 150°C

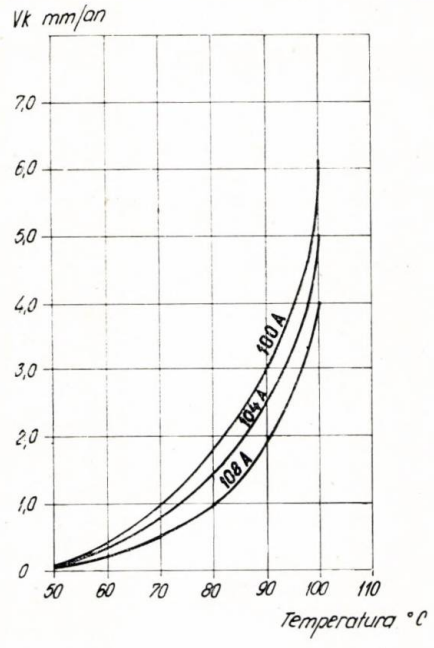


Fig. 10 *a*. Diagrama variației vitezei de coroziune a diferitelor tipuri de email, în funcție de temperaturile de lucru.

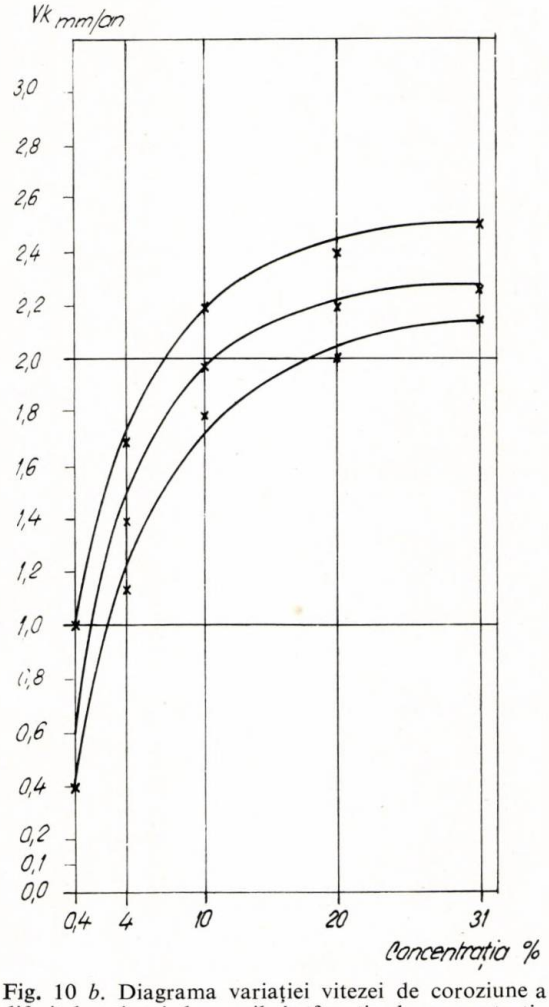


Fig. 10 *b*. Diagrama variației vitezei de coroziune a diferitelor tipuri de email, în funcție de concentrația agentului chimic respectiv (determinări efectuate cu hidroxid de sodiu p.a. la 80°C conform N.I.D. 4012/67).

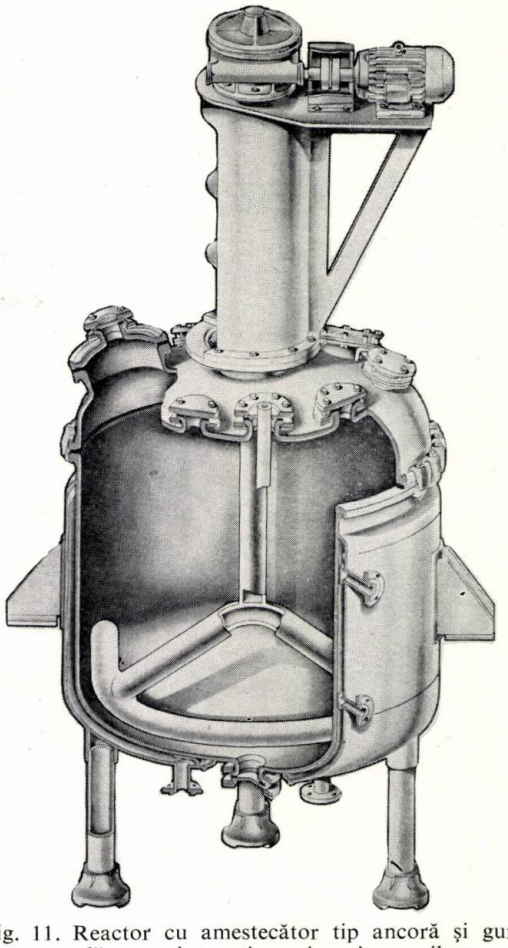


Fig. 11. Reactor cu amestecător tip ancoră și gură centrală, protejat anticorosiv prin emailare.

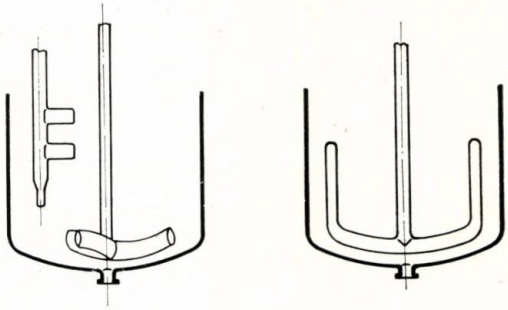
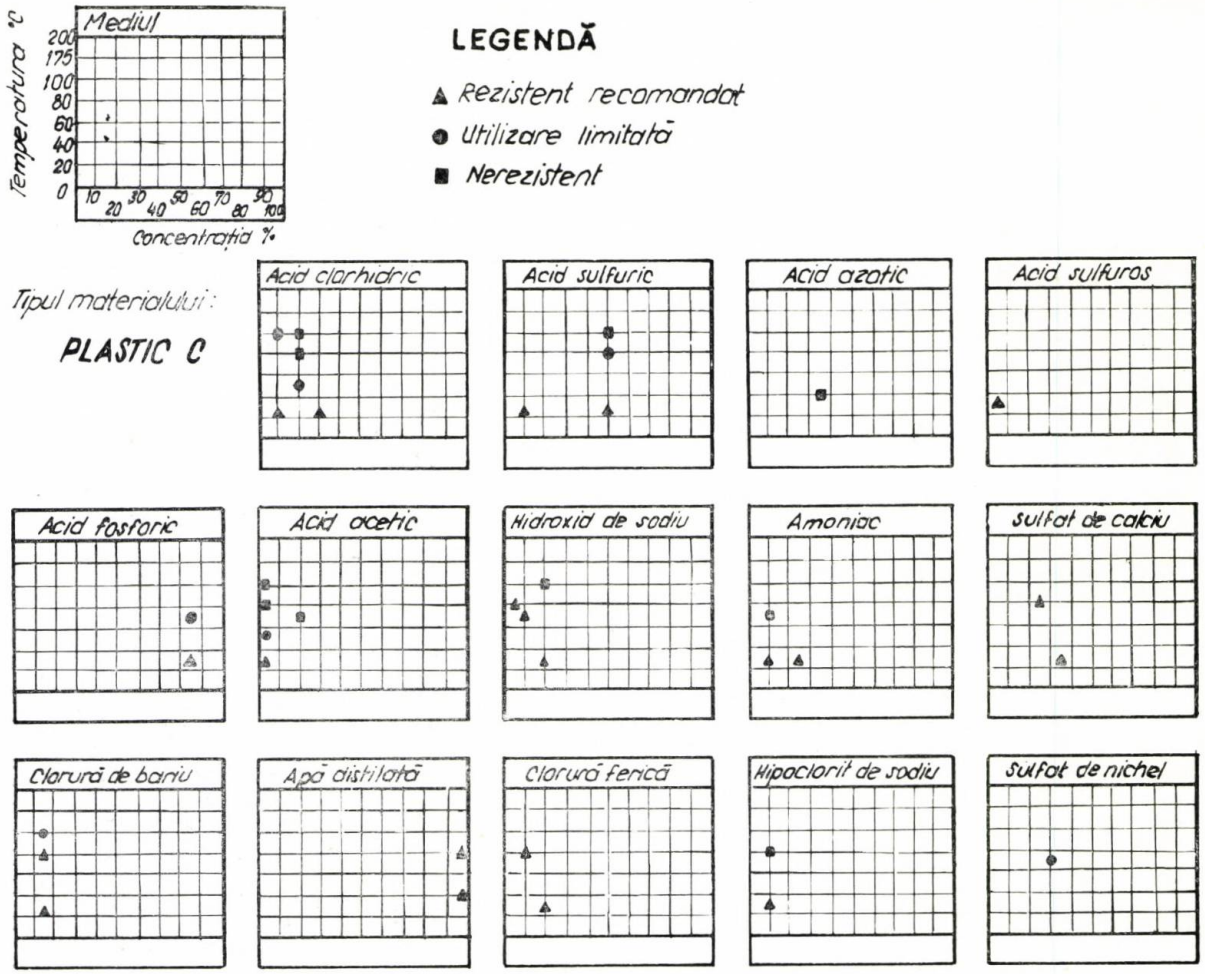


Fig. 12. Tipuri de agitatoare utilizate pentru reactoarele emailate:
a — agitator tip Impeller; *b* — agitator tip Ancora.

și presiuni de 10 daN/cm²; robinetele emailate de golire) (fig. 14 cu trecere sau cu membrană).

O altă gamă de protecții anticorosive, aplicate utilajelor din oțel carbon nealiat, sînt cele prin cauciucare și ebonitare, pentru acestea utilizîndu-se materiale specifice (Plastic —C, Plastic —E, CV 16, CL 2, CB 1, Hy 3, VHC 70, SI 13 etc.), fiecare în parte fiind rezistent la acțiunea unor anumite medii agresive (fig. 15).

Întreprinderile producătoare de utilaje protejate anticorosiv prin cauciucare, s-au orientat spre fabricarea de valțuri (pentru industria cernelurilor, a celulozei și hîrtiei, a pielăriei etc.), rezervoare filtre, și tubulatură.



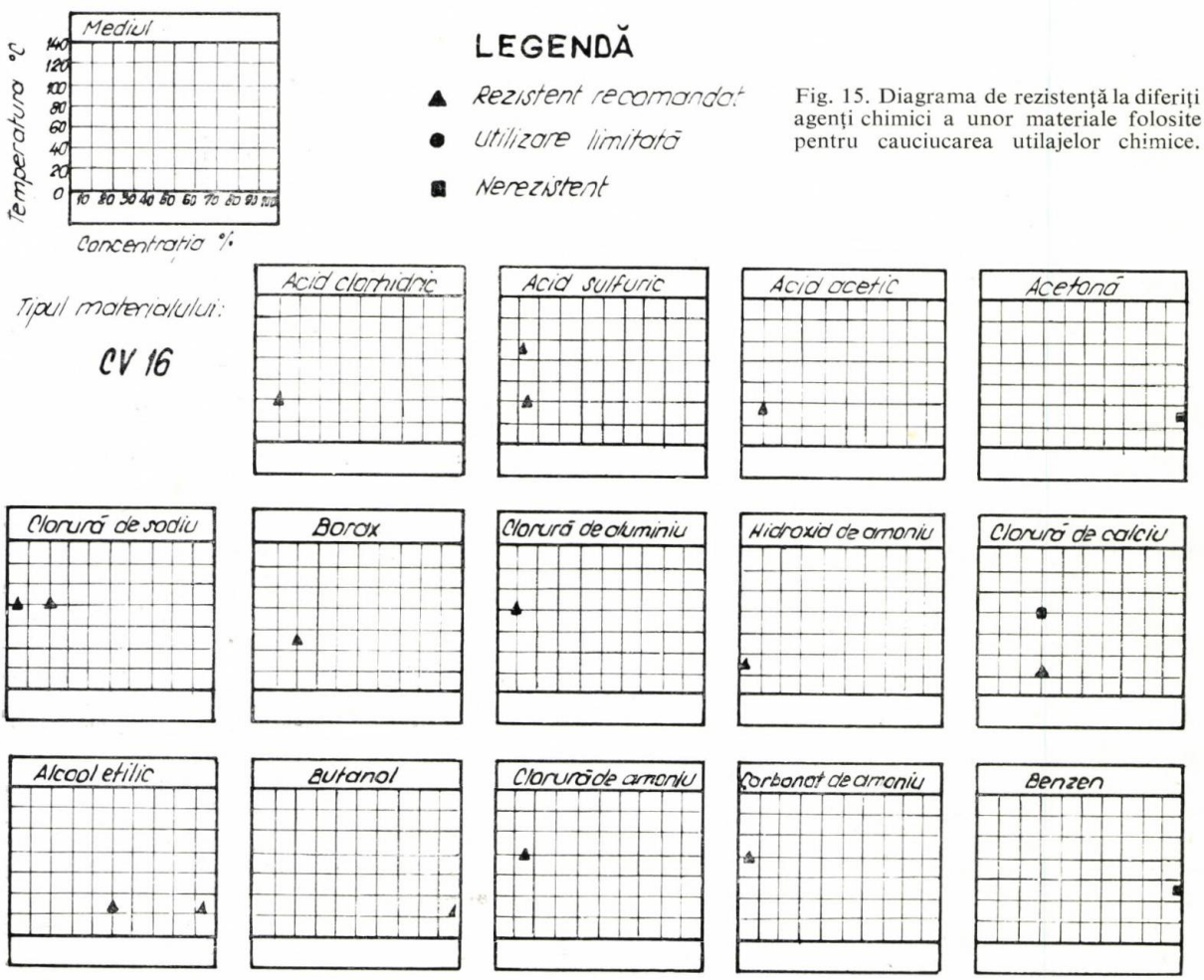


Fig. 15. Diagrama de rezistență la diferiți agenți chimici a unor materiale folosite pentru cauciucarea utilajelor chimice.

Au fost cauciucate și ebonitate, valțuri cu diametrul maxim de 900 mm, pentru lungimi maxime de 6000 mm, ele putînd funcționa pînă la temperaturi de 90°C și solicitări de 25—30 daN/cm².

Vasele cauciucate, cu diametre pînă la 3500 mm și lungimi pînă la 5000 mm, rezistente la substanțe acide și bazice (*p*H: 1—10) pot fi utilizate la temperaturi de maximum 90°C; ele se execută cu funduri elipsoidale, sau cu fund conic, putînd fi sprijinite în poziție orizontală sau verticală.

Întrucît se produc în serie și conducte ($D_{max.}$ = = 500 mm $L_{max.}$ = 4500 mm), precum și armături cauciucate, într-o largă gamă de dimensiuni, s-a creat astfel posibilitatea — și în acest caz — de a se produce instalații complete protejate anticorosiv prin cauciucare.

3. **Tendințele și perspectivele exportului de utilaje cu caracteristici anticorosive**

Cererea de utilaje protejate anticorosiv, ca urmare a dezvoltării industriei chimice etc., face posibil exportul acestor utilaje într-o gamă variată și în cantități din ce în ce mai mari.

Investițiile făcute, creează posibilitatea producerii de utilaje și echipamente cu caracteristici anticorosive, care să corespundă tehnicii actuale și care din acest motiv sînt tot mai solicitate de partenerii externi.

Este demn de menționat că, deși exportul acestor produse a fost promovat abia în ultimii ani, există deja contracte de valori importante încheiate cu parteneri din R.D. Germană, R.P.D. Coreeană, R.A. Egipt, R.P. Ungară etc.

În prezent sînt tot mai căutate produsele protejate anticorosiv prin emailare și ebonitare, care înlocuiesc cu succes pe cele din oțel anticorosiv devenit în ultimul timp scump, și cu termene de procurare lungi. Deși aceste produse prezintă unele neajunsuri, datorită faptului că stratul de protecție anticorosivă este casant, totuși, proprietățile lor și costurile de producție mai reduse, creează tendința de înlocuire a oțelurilor aliate în multe instalații în care sînt vehiculate sau prelucrate produse corosive.

Pe lîngă industria chimică, și industriile farmaceutică și alimentară folosesc, în prezent, cu bune rezultate utilaje din oțeluri carbon nealiate, protejate anticorosiv prin emailare.

Pe plan mondial se constată, de asemenea, tendința de a se introduce, pe o scară tot mai mare, în industria chimică, echipamente și materiale fabricate din poliesteri armați cu fibre de sticlă. Date fiind calitățile superioare ale acestor produse, se apreciază că cererea actuală pe piață se va accentua și se va menține la o cotă ridicată încă mult timp.

În contextul acestor realități stabilite de existența unor capacități de producție în continuă lărgire și a prognozei de dezvoltare în continuare a industriei chimice în lume apar, în mod evident, frumoase perspective pentru exportul, în următorii ani, a utilajelor și echipamentelor cu caracteristici anticorosive din producția unităților Ministerului Industriei Chimice.

Exportul acestor produse, ce se realizează prin Întreprinderea de Comerț Exterior PETROM — București va crește în anii 1975—1976 și în continuare în mod considerabil, contribuind astfel la cunoașterea mărfurilor românești în lume, la creșterea prestigiului României socialiste pe plan mondial.

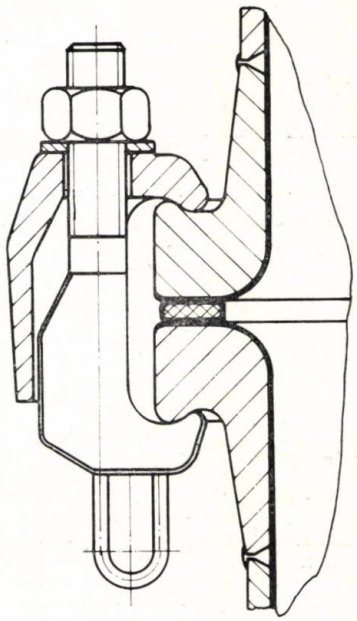


Fig. 13. Flanșe cu agrafe.

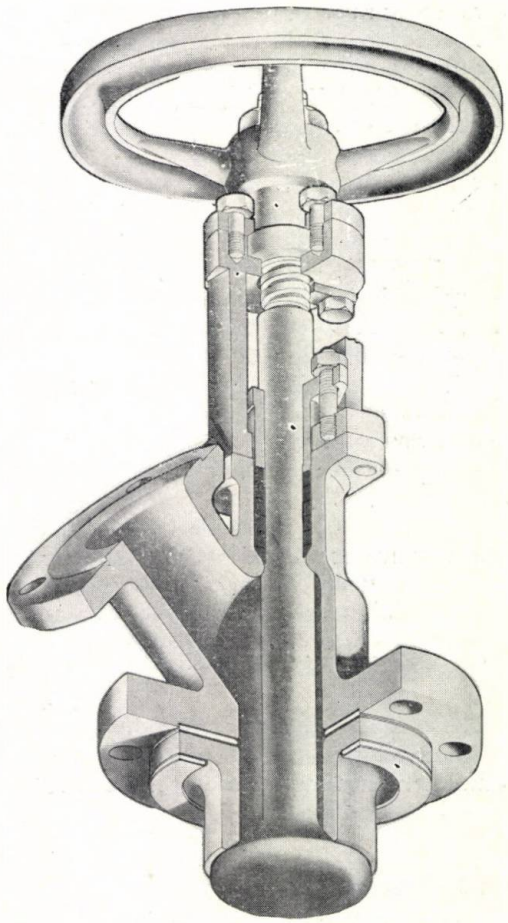


Fig. 14. Robinet de golire, protejat anticorosiv prin emailare.

T. Slave, Alexandra Mihail şi Niculina Burmaz

Studiul degradării biologice a unor impurificatori organici din ape reziduale

Dezvoltarea industriei chimice şi petrochimice amplifică volumul de ape reziduale, concentraţia şi diversitatea impurificatorilor.

Pentru tratarea în staţii de epurare biologică a acestor ape, este necesar să se cunoască dacă impurificatorii respectivi sînt substanţe biodegradabile. În practica epurării apelor, se consideră că o substanţă este biodegradabilă, dacă sub acţiunea microorganismelor poate fi transformată într-un interval de timp acceptabil, într-un compus chimic nenociv.

Între structura chimică a unei substanţe şi posibilitatea acesteia de a fi degradată biologic — metabolizată de microflora nămolului activ — au fost descrise următoarele relaţii [1, 2]:

— gradul de metabolizare variază invers proporţional cu greutatea moleculară;

— pentru substanţele omoloage; gradul de metabolizare scade cu creşterea catenei;

— în cazul compuşilor alifatici, ramificaţia catenei micşorează gradul de metabolizare;

— dublele legături nu influenţează oxidarea biochimică, comparativ cu legăturile analoage saturate.

Asupra nămolului activ din staţiile de epurare biologică, impurificatorii organici pot avea următoarele efecte:

— participă ca sursă de carbon la metabolismul microflorei din nămolul activ (substanţe biodegradabile);

— nu participă ca sursă de carbon, dar nici nu împiedică activitatea metabolică a microflorei (substanţe nedegradabile biologic şi netoxice);

— nu constituie sursă de carbon şi influenţează defavorabil activitatea microorganismelor (substanţe nedegradabile pe cale biologică şi inhibitoare sau toxice).

Unele substanţe nedegradabile biologic şi care nu au o acţiune inhibitoare pot fi adsorbite pe flocoanele de nămol activ în timpul tratamentului şi îndepărtate cu excesul de nămol activ [3].

Material şi metode

a. Pentru testarea biodegradabilităţii s-au folosit:

— instalaţie de sticlă cu alimentare discontinuă, prevăzută cu barbotor cu aer (realizînd oxigenarea şi agitarea apei impurificate);

— nămol activ a cărui microfloră provenea dintr-un extract de sol;

— o soluţie complexă de impurificatori conţinînd: etilenglicol 100 mg/l, alcool izoamilic 100 mg/l, acetat de etil 100 mg/l, metanol 5 mg/l şi benzoat de sodiu 250 mg/l.

— o serie de 12 substanţe impurificatoare supuse studiului propriu-zis, precum şi alcool etilic folosit ca solvent pentru unul din impurificatori.

Substanţele respective şi unele dintre proprietăţile lor fizice sînt prezentate în tabela 1.

Microflora nămolului activ a fost adaptată timp de 10 zile la soluţia complexă de impurificatori. În apa de alimentare conţinînd impurificatorul s-au introdus: azot mineral, sub forma unei soluţii de sulfat de amoniu, precum şi fosfor (acesta ca extract de superfosfat), într-un raport dat de consumul chimic de oxigen (CCO) al apei impurificate, astfel: 100 CCO: 5 N: 1 P.

b. Deşi în literatură sînt citate mai multe metode cu privire la determinarea biodegradabilităţii unui impurificator [6, 7, 8] pentru cercetarea de faţă s-a ales ca metodă de lucru determinarea consumului chimic de oxigen — CCO — adică măsurarea scăderii oxidabilităţii apei de alimentare care conţine impurificatorul respectiv, apă folosită în instalaţia de cultivare a nămolului activ [7].

Oxidabilitatea acesteia este reprezentată de totalitatea substanţelor oxidabile introduse în instalaţie, iar metoda de măsurare — indicată în raportul CAER — constă în oxidarea substanţelor organice şi anorganice de către bicromatul de potasiu, soluţie 50% în acid sulfuric şi apoi titrarea excesului de bicromat de potasiu cu o soluţie standard de sulfat de fier — amoniu (sare Mohr), folosind ca indicator feroina (amestec de 0,695 g sulfat feros + 1,485 g ortofenantrolină, dizolvate în 100 ml apă distilată). Reacţia este terminată cînd indicatorul virează brusc de la albastru-verzui la roşu [9].

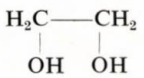
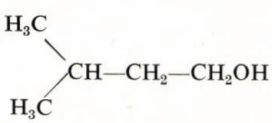
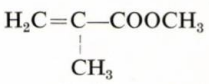
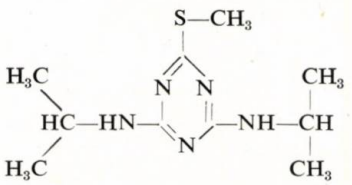
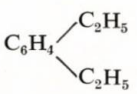
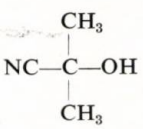
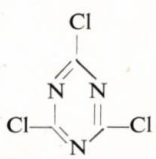
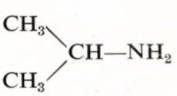
Tehnica de lucru pentru determinarea biodegradabilităţii a fost următoarea:

Într-un vas de sticlă cu capacitatea utilă de 3 l şi prevăzut cu barbotor, s-a introdus o soluţie de alimentare conţinînd acetat de sodiu 1,25 g/l, sulfat de amoniu 0,24 g/l şi extract de superfosfat 7 ml/l (soluţie cu conc. 25 g/l). În aceasta, s-a adăugat cultura de microorganisme (extractul de sol) şi s-a aerisit timp de 20 ore. S-a lăsat apoi spre decantare 2—3 ore, s-a sifonat supernatantul şi în loc s-a introdus aceeaşi cantitate de apă de alimentare cu compoziţia indicată.

Cînd concentraţia în nămol activ a devenit 1,5 g/l (ca substanţă uscată), s-a folosit soluţia complexă de impurificatori, menţionată, spre a face acomodarea nămolului activ, iar apoi apa de alimentare a cuprins

Tabela 1

SUBSTANȚE CERCETATE

Nr. crt.	Denumirea	Formula chimică	Proprietăți fizice
1	Etilenglicol		G.M. = 62,07; P.f. = 197,5°C; D_4^{20} = 1,1132. Lichid limpede incolor, ușor vîscos, foarte higroscopic. Gust dulceag. Conc. max. admisă în aerul încăperilor = 274 mg/m³
2	Metanol	$H_3C—OH$	G.M. = 32,04; P.f. = 64,72°C; D_4^{20} = 0,7913. Lichid incolor, miscibil cu apa; Conc. max = 150 mg/m³
3	Alcool izoamilic		G.M. = 88,096; P.f. = 132°C; D_4^{20} = 0,8092. Solubil în apă; 2,6 g% la 22°C și 2,2 g% la 30°C. Conc. max. = 360 mg/m³ aer
4	Acetat de etil	$H_3C—COO—C_2H_5$	G.M. = 88,064; P.f. = 75 — 77°C; D_4^{20} = 0,9. Solubil în apă = 6 g%. Conc. max. = 500 — 1400 mg/m³.
5	Metacrilat de metil		G.M. = 100, 11; P.f. = 100,6°C; D_4^{20} = 0,9430. Lichid solubil în apă în funcție de temp.; 1,85 g/l la 0°C; 1,59 g/l la 20°C și 1,80 g/l la 80°C. Conc. max. = 410 mg/m³ aer.
6	Prometrin		G.M. = 241,35; P.t. = 116—121°C. Solid, alb, solubil în apă, 48 p.p.m.; solubil în etanol.
7	Etilbenzen	$C_6H_5—C_2H_5$	G.M. = 106,16; P.f. = 136,2°C; D_4^{20} = 0,86705. Solubil în apă 0,02 g% la 20°C. Conc. max. = 300 mg/m³ aer.
8	Dietilbenzen (amestec de izomeri)		G.M. = 134, 112; P.f. = 180,7 — 184,4 °C; D_4^{20} = 0,8607 — 0,8662. Insolubil în apă.
9	Acetoncianhidrină		G.M. = 85,10; P.f. = 88—89°C; D_4^{20} = 0,932. Lichid gălbui solubil în apă.
10	Clorură de cianuril		G.M. = 184,5; P.f. = 190°C; D_4^{20} = 1,32. Cristal incolor, insolubil în apă rece
11	Etilamină	$C_2H_5—NH_2$	G.M. = 45,08; P.f. = 16,6°C; D_4^{20} = 0,6892. Lichid incolor, miscibil cu apa, miros de amoniac.
12	Izopropilamină		G.M. = 59,11; P.f. = 33°C; D_4^{20} = 0,694. Lichid incolor, ușor solubil în apă.
13	Etanol	$C_2H_5—OH$	G.M. = 46,07; P.f. = 78,3°C; d^{15} = 0,798; n_4^{20} = 1,361. Lichid incolor, miscibil cu apa.

impurificatorul de studiat (în loc de acetat de sodiu), azot și fosfor în raportul dat de CCO, astfel: 100 CCO: 5 N : 1 P. Prin aceasta, singura sursă de carbon organic din apa de alimentare oferită microorganismelor din nămolul activ a rămas impurificatorul de studiat.

Pentru substanțele volatile s-au făcut și probe martor (soluție aerisită, dar fără nămol activ), iar pentru cele greu solubile s-a cercetat concomitent și biodegradarea solventului utilizat la dizolvarea impurificatorului.

În cazul fiecărui impurificator, s-a făcut, în prealabil, o acomodare de 8—14 zile a nămolului activ, introducînd în apa de alimentare cantități crescînde din substanța de studiat. Datorită barbotării de aer s-a menținut în apă o concentrație în oxigen dizolvat de 3—4 mg/l.

După un anumit timp de funcționare a instalației (aerarea amestecului nămol activ — apă impurificată), s-a procedat la determinarea consumului chimic de oxigen al efluentului, deci indirect la stabilirea cantității de substanțe oxidabile rămase în efluent.

În cazul în care CCO final este mai mic decît cel inițial, există dovada dispariției parțiale a impurificatorului din apă, datorită metabolizării de către microflora nămolului activ (uneori în cazul unor compuși volatili sau oxidabili, în prezența aerului, un anumit procent din cantitatea inițială introdusă în apă dispare și din aceste cauze).

Dacă impurificatorul este metabolizat complet, deci oxidat pînă la bioxid de carbon și apă, CCO final este zero. Procentul de scădere al oxidabilității efluentului reprezintă indirect procentul de biodegradabilitate a impurificatorului testat.

Dacă impurificatorul este nedegradabil biologic și toxic, CCO nu variază, iar în nămolul activ se observă dispariția protozoarelor (ciliate, rhizopode), dezintegrarea flocoanelor, creșterea numărului de bacterii libere; daeă impurificatorul este nedegradabil și netoxic, de asemenea, CCO nu variază, nămolul activ rămînînd integru, morfologic și fiziologic [10].

Substanțele cercetate au fost de calitate „tehnic" sau „purum".

Rezultate și discuții

Datele experimentale obținute pentru fiecare dintre impurificatori sînt prezentate în figurile 1, 2, 3 și în tabela 2.

Alura generală a curbelor este parabolică tinzînd către CCO din ce în ce mai mici și pentru unele substanțe chiar către zero, cu cît durata de contact se mărește.

O excepție o constituie etilbenzenul și dietilbenzenul, ale căror curbe au cîte un maxim.

În tabela 2 se arată scăderea procentuală a CCO în funcție de timp, deci și scăderea concentrației echivalente de impurificator.

Astfel, la concentrația de 1000 mg/l, etilenglicolul este metabolizat în 20 de ore, în proporție de 98% și numai 52%, în cazul unei concentrații duble; pentru metanol, în 20 de ore dispare 69% la concentrația de 1 500 mg/l, dar 30,6% din acesta dispare datorită antrenării prin aerare. Alcoolul izoamilic este metabolizat în proporție de 88,7% în 20 de ore și

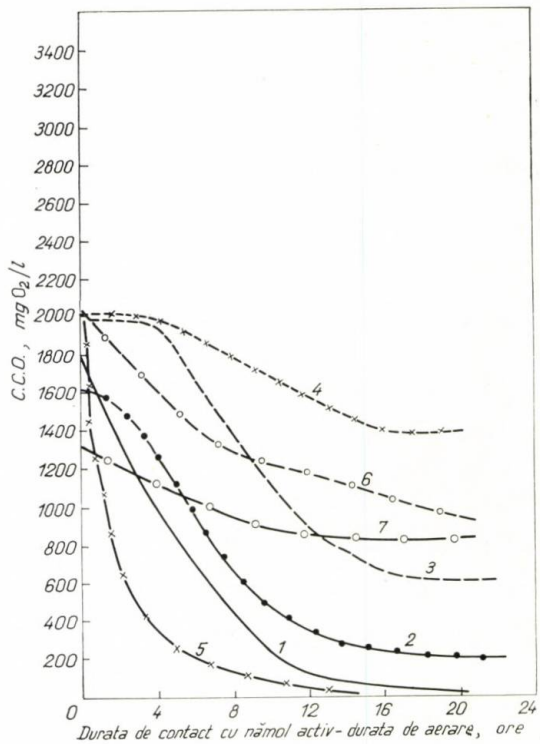


Fig. 1. Rata de biodegradare a unor impurificatori: *1* — Etilenglicol = 1000 mg/l; *2* — Alcool izoamilic = 1000 mg/l; *3* — Alcool metilic = 1500 mg/l; *4* — Alcool metilic martor (aerare) = 1500 mg/l; *5* — Acetat de etil = 1000 mg/l; *6* — Acetat de etil martor (aerare) = 1000 mg/l; *7* — Etilamina = 1000 mg/l.

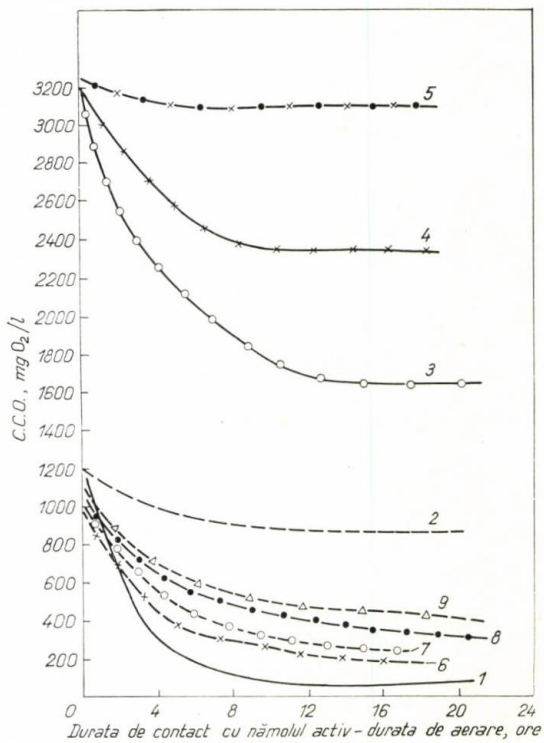


Fig. 2. Rata de biodegradare a metacrilatului de metil, acetonicianhidrinei, etanolului și prometrinului: *1* — Metacrilat de metil = 1000 mg/l; *2* — Metacrilat de metil martor (aerare) = 1000 mg/l; *3* — Etanol (solvent) = 2000 mg/l; *4* — Etanol (solvent) = 2000 mg/l + 20 mg/l prometrin; *5* — Etanol (solvent) martor (aerare) = 2000 mg/l; *6* — Scăderea CCO fără acetoncianhidrină; *7* — Scăderea CCO cu acetoncianhidrină — 20 mg/l; *8* — Scăderea CCO cu acetoncianhidrină — 50 mg/l; *9* — Scăderea CCO cu acetoncianhidrină — 100 mg/l.

Tabela 2

SCĂDEREA PROCENTUALĂ A CONSUMULUI CHIMIC DE OXIGEN ÎN FUNCȚIE DE DURATA DE CONTACT CU NĂMOLUL ACTIV

Nr. crt.	Denumirea substanței impurificatoare	Conc. inițială, mg/l	Scăderea procentuală a consumului chimic de oxigen (%)					Calitatea biologică a impurificatorului	Observații asupra nămolului activ
			Inițial	4—6 ore	10—12 ore	20 ore	48 ore		
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Etilenglicol	1 000 2 000	1 806 3 620	45 —	89,3 —	98,00 52	—	+	Îngrămădiri bacteriene, rare bacterii libere, numeroase protozoare
2	Metanol Martor (aerare)	1 500 3 000 1 500	2 000 4 625 2 092	46,3 — —	64,8 — —	69 66,4 30,6	— — —	+	Îngrămădiri bacteriene, rare bacterii libere, numeroase protozoare
3	Alcool izoamilic	1 000	1 628	47,8	73	88,7	88,7	+	Numeroase hife de ciuperci; rare protozoare
4	Acetat de etil Martor (aerare)	1 000 1 000	2 072 2 080	— —	— —	92,3 56,7	—	+	Îngrămădiri bacteriene, numeroase protozoare
5	Metacrilat de metil Martor (aerare)	1 000 1 000	1 200 1 200	78 8,2	95 24,5	95 24,5	— —	+	Îngrămădiri bacteriene, rare bacterii libere, rare protozoare
6	Etilamina	1 000	1 372	—	—	36,2	—	+	Ca la nr. 4.
7	Etilbenzen Martor (aerare)	1 000 1 000	647 647	— —	— —	— —	82 32	+	Îngrămădiri bacteriene, rare bacterii libere, fără protozoare
8	Dietilbenzen *	1 000	634	—	—	1153 mg	66	+	Ca la etilbenzen
9	Izopropilamina	1 000	2 440	—	—	—	—	+	Testată ca sursă de azot ptr. Pseudomonas
10	Acetoncianhidrina**	300	—	—	—	80	—	±	Protozoare viabile; scade cantitatea de nămol
11	Clorura de cianuril	Insolubil	—	—	—	—	—	—	—
12	Prometrin (în etanol)	20	—	—	—	34	—	—	Îngrămădiri bacteriene rare, dispariție protozoare
13	Etanol Martor (aerare)	2 000 2 000	3 377 3 377	— —	— —	49 13	— —	+	Îngrămădiri bacteriene rare, numeroase hife de ciuperci, lipsă protozoare

Notă : + = Biodegradabil
— = Nedegradabil biologic

* Dietilbenzenul se descompune în produse oxidabile (crește CCO de la 634 mg/l la 1153 mg/l în circa 20 de ore, apoi începe să scadă ajungînd, după alte 20 de ore, la 400 mg/l), care, apoi, se metabolizează în proporție de 66%.

** Acetoncianhidrina se descompune în acetonă și acid cianhidric, ambele antrenabile prin curentul de aer barbotat, acetona mai mult decît acidul cianhidric. Cantități mici din acesta fac să scadă capacitatea de epurare a nămolului activ, ca urmare a prezenței ionilor CN (toxici) și lipsa sursei de energie.

aceeași valoare se găsește și după 48 de ore, în cazul unei concentrații inițiale de 1 000 mg/l.

Acetatul de etil la concentrația de 1 000 mg/l dispare în proporție de 92,3% în 20 de ore, însă 56,7% este îndepărtat datorită aerării. Metacrilatul de metil la concentrația de 1 000 mg/l este metabolizat în proporție de 95% încă de la 12 ore, dar în acest timp 24,5% este îndepărtat prin aerare.

Etilamina se degradează biologic în 20 de ore numai în proporție de 36% (deci mai greu biodegradabilă, comparativ cu substanțele menționate). Deși volatilă, etilamină prin aerarea soluției nu se îndepărtează, deoarece în contact cu apa moleculele sale suferă un fenomen de solvatare, formînd hidrați cu moleculele de apă; la fel izopropilamina.

S-a verificat efectul nul al aerației la proba cu concentrația 1 000 mg/l, etilamină, fără nămol activ, după 20 de ore de aerare la 21—23°C, dozînd, prin titrare cu HCl, grupările NH_2 bazice, în prezență de roșu de metil și verde de bromcrezol. Pentru viața

nămolului activ este însă necesară corecţia *p*H-ului cu HCl, întrucît la concentraţia de 1 000 mg etilamină/ l, *p*H = 9. Cele două substanţe servesc mai ales ca sursă de azot pentru unele tulpini de bacterii, ca: Pseudomonas, Aerobacter, Escherichia.

Izopropilamina a fost cercetată numai sub acest aspect şi, avînd aceeaşi comportare ca şi etilamina, s-a tras concluzia că este biodegradabilă.

În ceea ce priveşte etil şi dietilbenzenul, acestea se biodegradează la intermediari mai oxidabili (creşte CCO) şi într-o a doua etapă CCO scade cu 82% şi, respectiv, 66% în 48 de ore, dar circa 32 % datorită barbotării de aer.

Substanţele insolubile în apă nu se degradează biologic, însă pot fi metabolizate parţial, dacă sînt dizolvate în concentraţie mică într-un solvent miscibil cu apa şi biodegradabil (cazul prometrinului).

Din punctul de vedere al compoziţiei microflorei nămolului activ, trebuie subliniat că, în cazul substanţelor biodegradabile şi la concentraţii nenocive, această microfloră rămîne, în general, neschimbată, fiind alcătuită din îngrămădiri bacteriene, rare bacterii libere, numeroase protozoare (Amoeba, Amoeba proteus) şi ciliate (Paramecium, Tetrahymena).

Macroscopic, nămolul activ se prezintă sub formă de flocoane albe, în suspensie, în timpul aerării apei, uşor sedimentabile la repaus şi o limpezire bună a supernatantului după oprirea aerării.

Excepţii au apărut în cazul unor concentraţii mari de impurificatori: metanol — 25 g/l cu efect de coagulare şi distrugere a microflorei, alcool izoamilic — 1 g/l cu invadarea nămolului prin microorganisme filamentoase (hife de ciuperci), acetat de etil — 10 g/l cu dispariţia protozoarelor şi apariţia ciupercilor, etilbenzen şi dietilenbenzen, cîte 5 g/l, cu dezagregarea îngrămădirilor bacteriene şi liza flocoanelor, acetoncianhidrina — 300 mg/l cu liza flocoanelor de nămol activ.

Concluzii

Datele experimentale obţinute permit următoarele concluzii:

— Dintre cele 12 substanţe impurificatoare studiate, numai trei nu sînt biodegradabile, şi anume: prometrin, acetoncianhidrina (parţial) şi clorura de cianuril.

— Cîteva dintre cele biodegradabile inhibă, totuşi, capacitatea de epurare a nămolului activ, dacă se depăşesc anumite concentraţii-limită (3—4 g/l), ca, de exemplu: metanolul, alcoolul izoamilic.

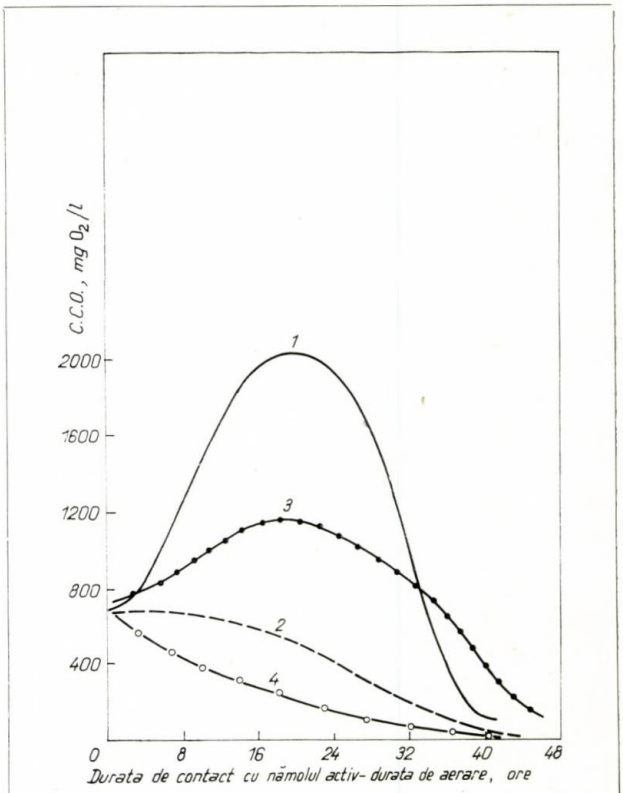


Fig. 3. Rata de biodegradare a etil- şi dietilbenzenului: *1* — Etilbenzen = 1000 mg/l; *2* — Etilbenzen martor (aerare) = = 1000 mg/l; *3* — Dietilbenzen = 1000 mg/l. *4* — Dietilbenzen martor (aerare) = 1000 mg/l.

— Etil- şi dietilbenzenul, deşi sînt degradabile pe cale biologică, au nevoie de un timp mai lung spre a fi descompuse (circa 40—48 de ore în loc de aproximativ 20 de ore, timp necesar pentru metabolizarea celorlalte, la concentraţii similare).

Bibliografie

1. * * * Al 39-lea Congres internaţional de chimie industrială **1**, Bucureşti, 1970, p. 4/1—4/63.
2. * * * Ape reziduale în industria chimică şi petrolieră. Documentare tehnică, 1969, nr. 1 (C.D.M.I.Ch.) Bucureşti.
3. Ludzack F. J., Ettinger B. M. Biotechnology and Bioengineering, **5**, 1963, p. 309—330.
4. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie **3**, 1953, p. 136. Ed. Urban-Schwarzenberg, München, Berlin.
5. Bălănescu Gr. Dicţionar de chimie. Ed. technică, Bucureşti, 1964.
6. Lamb J. C., Westgarth V. Jour. Water Pollut. Contr. Federation **10**, oct. 1964. p. 36.
7. Pitter P. Sb. Vys. Skol. Chem. Technol. Prazse, Technol. Vody, **14**, 1968, p. 7—17.
8. Beychok Milton — Aqueous Wastes from petroleum and petro-Chemical plants Ed. John Wiley and Sons. Inc., New York, 1967.
9. Ionescu T., Constantinescu S., Marcoci G., Moţoc Maria şi Petre I. Analiza apelor, Ed. tehnică Bucureşti, 1969, p. 77—78.
10. Janicke, W. — Gas und Wasserfach — **109**, 42, 1968, p. 1181—1184.

Studiu comparativ privind determinarea fotometrică a Pd *(II) din catalizatori cu 2-nitrozo-1-naftol sau prin spectrofotometrie de absorbţie atomică*

Industria petrochimică foloseşte, printre diversitatea mare de catalizatori, şi paladiu metalic depus pe diferiţi suporţi, ca: alumină, grafit etc.

Din punct de vedere analitic, se cere determinarea cît mai precisă a conţinutului în metal nobil atît în catalizatorii proaspăt preparaţi, cît şi în cei uzaţi.

În lucrarea de faţă au fost studiaţi catalizatorii de paladiu pe suport de grafit, al căror conţinut în metal nobil variază între 0,1 şi cel mult 1,0 g Pd%.

Concentraţia mică în metal nobil ce trebuie determinată face să se folosească cu predilecţie metode colorimetrice, fotocolorimetrice şi spectrofotometrice, direcţie în care literatura de specialitate indică o gamă largă de reactivi şi metode [1, 2].

De regulă, se folosesc reactivi organici, ca: dimetilglioxima cu o limită de dozare de 5—10 μg/cm³ Pd la 375 nm; *p*-nitrozo dimetilanilina cu o limită de dozare de 10—25 μg/cm³ Pd la 525 nm, α—furildioxima cu o limită de dozare de 25 μg/cm³ Pd la 380 nm, 2-nitrozo-1-naftol cu o limită de dozare de 1—20 μg/cm³Pd la 370 nm şi 0,5—10μg/cm³ Pd la 550 nm 2-hidroxi-1—nitrozo-naftalin disulfonat de sodiu cu o limită de dozare de 0,5—10 μg/cm³ Pd la 400 nm, 3-hidroxi-1-p-sulfonatofenil-3-feniltriazină cu o limită de dozare de 0,003—1 μg/cm³ la 420 nm şi alţi reactivi ca ditizona, fuxina, acidul tioglicolic etc.; de asemenea se mai utilizează complecşii de tetraiodură de paladiu, produşi coloraţi, cu o limită foarte bună de dozare, între 0,11—0,5 μg/cm³ Pd la 408 nm şi de 0,3—1 μg/cm Pd la 505 nm.

Din această pleiadă de reactivi menţionaţi, cel mai frecvent se utilizează *p*-nitrozo dimetilanilina, α-furildioxima, 2,5-dimercapto 1, 3, 5-tiodiazolul, 2, hidroxi-1-nitrozoftalin di-sulfonat de sodiu şi 2-nitrozo-1-naftolul [1, 2, 3].

În toate cazurile, după cum s-a arătat, reactivii sînt foarte sensibili, proba de determinat trebuind să conţină, de regulă, cel mult 10 μg Pd.

Din toate metodele citate, în lucrare s-a folosit metoda bazată pe reactivul organic 2-nitrozo-1-naftol, atît prin faptul că este cea mai răspîndită metodă, cît şi prin aceea că este uşor accesibilă, sensibilă, şi este folosită, în mod curent, de laboratoarele firmei E. Merck [2].

Modul de lucru

20 cm³ din soluţia neutră sau slab acidă, de analizat, se tratează cu acid clorhidric, pînă la un *p*H = 2,5, într-o pîlnie de separare. Se adaugă 1 cm³ soluţie de complexon III şi 0,1 cm³ soluţie de reactiv 2-nitrozo-1-naftol. După 10 min, se adaugă 1 cm³ soluţie de hidroxid de amoniu, apoi 20 cm³ toluen. Se agită totul puternic, se separă faza organică se aduce într-o cuvă a spectrofotometrului şi se fotometrează la λ = 370 nm sau λ = 550 nm, în compensaţie cu toluen.

Reactivi

— 0,1 g 2-nitrozo-1-naftol se dizolvă în 100 cm³ alcool etilic absolut;
— Acid clorhidric 25%;
— Soluţie de complexon III, obţinută prin dizolvarea a 3 g sare în 100 cm³ apă distilată;
— Hidroxid de amoniu 25%;
— Toluen p.a.

Ca în orice metodă care apelează la măsurători fizice, şi în acest caz este necesară trasarea în prealabil a unei curbe de calibrare. Măsurătorile au fost efectuate cu un spectrofotometru VSU-1 C. Zeiss Jena. Pentru etaloane, s-a folosit o soluţie de paladiu, preparată din paladiu metalic spectral pur J. M. 942, dizolvat în apă regală, adus aproape de sec, reluat de 2—3 ori cu acid clorhidric, apoi dizolvat în acid clorhidric N/1. Din soluţia de bază astfel preparată, se pregătesc, prin diluare, etaloanele necesare. Cantitatea de Pd ce trebuie cîntărită se deduce din tabelele cu concentraţia etaloanelor folosite în determinări.

S-au urmărit, în primul rînd, condiţiile în care se fac măsurătorile, precizia şi reproductibilitatea lor, cît şi domeniul de liniaritate al curbei de calibrare. În acest scop, măsurătorile au fost făcute cu soluţii

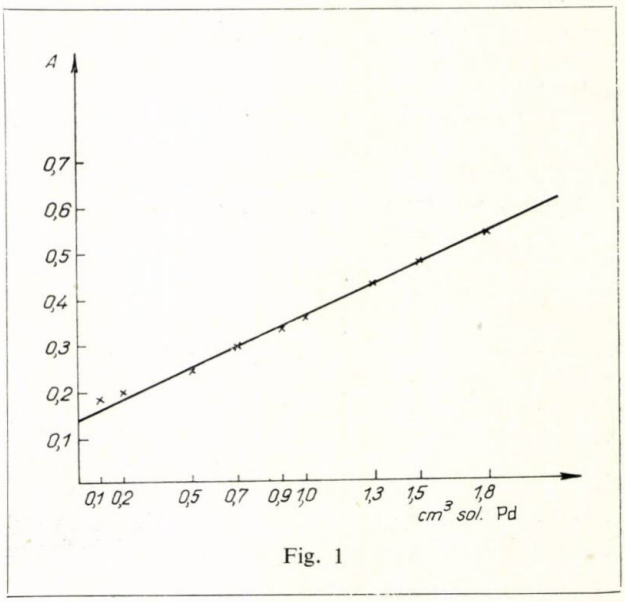


Fig. 1

Tabela 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA TRASAREA CURBELOR DE CALIBRARE CU 2-NITROZO-1-NAFTOL

cm^3 Pd (x)	A(I) (y)	A(II) (y)	A(III) (y)	A(IV) (y)	A(V) (y)	A(VI) (y)
0,1	0,184	0,180	0,174	0,182	0,175	0,181
0,2	0,192	0,194	0,200	0,190	0,203	0,190
0,5	0,244	0,246	0,238	0,256	0,238	0,256
0,7	0,272	0,293	0,290	0,318	0,290	0,318
0,9	0,335	0,331	0—	0,327	—	0,327
1,0	0,375	0,351	0,340	0,340	0,340	0,340
1,3	0,415	0,429	0,436	0,436	0,435	0,436
1,5	0,473	0,475	0,475	0,477	0,475	0,477
1,8	0,525	0,531	0,515	0,552	0,515	0,552

Calculul ecuațiilor curbelor de calibrare din datele experimentale:

$n = 9$ $A_0 = 0{,}149$ $\Sigma xy = 3{,}239$ $\Sigma x^2 = 9{,}78$ $\Sigma y = 3{,}015$ $(\Sigma x)^2 = 64$ $\Sigma x = 8$ $\bar{x} = \frac{\Sigma x}{n} = 0{,}888$ $A_1 = 0{,}210$ $S = \Sigma(y_c - y)^2 = 0{,}00127$ $s = 0{,}0134$ $t_7 = 2{,}365$ $t.s = 0{,}032$ $y = 0{,}149 + 0{,}210\ x$	$n = 9$ $A_0 = 0{,}148$ $\Sigma xy = 3{,}259$ $\Sigma x^2 = 9{,}78$ $\Sigma y = 3{,}03$ $(\Sigma x)^2 = 64$ $\Sigma x = 8$ $\bar{x} = \frac{\Sigma x}{nn} = 0{,}888$ $A_1 = 0{,}212$ $S = \Sigma\,(y_c - y)^2 = 0{,}000462$ $s = 0{,}00812$ $t_7 = 2{,}365$ $t.s = 0{,}019$ $y = 0{,}148 + 0{,}212\ x$	$n = 8$ $A_1 = 0{,}148$ $\Sigma xy = 2{,}926$ $\Sigma x^2 = 8{,}97$ $\Sigma y = 2{,}668$ $(\Sigma x)^2 = 50{,}41$ $\Sigma x = 7{,}1$ $\bar{x} = \frac{\Sigma x}{n} = 0{,}887$ $A_1 = 0{,}209$ $S = \Sigma\,(y_c - y)^2 = 0{,}00116$ $s = 0{,}0139$ $t_6 = 2{,}447$ $t.s = 0{,}034$ $y = 0{,}148 + 0{,}209\ x$
$n = 9$ $A_0 = 0{,}149$ $\Sigma xy = 3{,}317$ $\Sigma x^2 = 8{,}97$ $\Sigma y = 3{,}078$ $(\Sigma x)^2 = 64$ $\Sigma x = 8$ $\bar{x} = \frac{\Sigma x}{n} = 0{,}888$ $S = \Sigma(y_c - y)^2 = 0{,}00158$ $A_1 = 0{,}218$ $s = 0{,}0150$ $t_7 = 2{,}365$ $t.s = 0{,}035$ $y = 0{,}149 + 0{,}218\ x$	$n = 8$ $A_0 = 0{,}149$ $\Sigma xy = 2{,}925$ $\Sigma x^2 = 8{,}97$ $\Sigma y = 2{,}671$ $(\Sigma x)^2 = 50{,}41$ $\Sigma x = 7{,}1$ $\bar{x} = \frac{\Sigma x}{n} = 0{,}887$ $S = \Sigma(y_c - y)^2 = 0{,}00122$ $A_1 = 0{,}208$ $s = 0{,}0143$ $t_6 = 2{,}447$ $t.s = 0{,}034$ $y = 0{,}149 + 0{,}208\ x$	$n = 9$ $A_0 = 0{,}148$ $\Sigma xy = 3{,}317$ $\Sigma x^2 = 9{,}78$ $\Sigma y = 3{,}077$ $(\Sigma x)^2 = 64$ $\Sigma x = 8$ $\bar{x} = \frac{\Sigma x}{n} = 0{,}888$ $S = \Sigma(y_c - y)^2 = 0{,}00155$ $A_1 = 0{,}218$ $s = 0{,}0149$ $t_7 = 2{,}365$ $t.s = 0{,}035$ $y = 0{,}148 + 0{,}218\ x$

etalon de Pd, repetîndu-se operațiile la intervale de 10—15 zile, de 6 ori, pentru a se putea urmări reproductibilitatea curbei de calibrare.

În primul rînd, s-a constatat experimental, că, în condițiile de lucru stabilite, legea lui Lambert-Beer-Bouguer este respectată în domeniul de concentrații cuprins între 1 și 25 μg Pd. În figura 1 este redat aspectul curbei de calibrare. În tabela 1 sînt redate rezultatele experimentale obținute la trasarea în intervale de 10—15 zile a curbelor de calibrare, în număr de șase. În tabelă sînt redate concentrațiile etaloanelor de paladiu și absorbanțele respective măsurate în cele 6 experiențe consecutive. Ecuațiile curbelor de calibrare au fost calculate prin metoda celor mai mici pătrate, apoi s-a calculat și împrăștierea punctelor obținute față de dreapta cea mai probabilă. Calculul s-a făcut considerînd ecuația curbei de forma $y = A_0 + A_1x$, unde x reprezintă concentrația etalonului în paladiu, iar y absorbanța măsurată; A_0 și A_1 au fost calculați prin relațiile:

$$A_0 = \frac{\Sigma x^2 \cdot \Sigma y - \Sigma x \cdot \Sigma x \cdot y}{n \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \qquad A_1 = \frac{n \cdot \Sigma x \cdot y - \Sigma x \cdot \Sigma y}{n \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

considerînd „n" numărul determinărilor, s-a calculat apoi valoarea:

$$S = \sqrt{\frac{(y_c - y)^2}{n - 2}}$$

care reprezintă, de fapt, împrăștierea punctelor experimentale. Folosind variabila „t" (Student) din tabele pentru n—2 grade de libertate, se pot calcula valorile: $A_o^* = A_o + S \cdot t$ și $A_o^* = A_o - S \cdot t$ care permit să se obțină două ecuații de forma $y' = A_o^* + A_1x$ și $y'' = A_o^{**} + A_1x$ și care delimitează domeniul de împrăștiere al punctelor experimentale, reprezentate

grafic prin două drepte paralele, de o parte şi alta a dreptei $y = A_0 + A_1x$; cu cît distanţa între cele două drepte este mai mică, cu atît precizia cu care s-a trasat curba de calibrare este mai bună (mai mare) [6, 7, 8].

La trasarea celor 6 curbe de calibrare s-a folosit o soluţie-etalon de paladiu, cu o concentraţie de 13,01 μg/cm³ Pd. În tabela 2 sînt redate ecuaţiile celor şase curbe de calibrare trasate în timp, precum şi ecuaţiile care rezultă din calculul împ ăştierii punctelor experimentale şi care, aşa cum s-a arătat, delimitează prin două drepte domeniul în care pot oscila rezultatele pentru P = 95%, calculîndu-se abaterea obţinută în cazul măsurătorilor pentru o absorbanţă $A = 0{,}350$.

În figura 2 se redă aspectul curbei de calibrare medie, delimitată de cele două drepte. Din tabela 2 se remarcă în primul rînd, coeficientul unghiular al curbelor de calibrare care este foarte mic. Eroarea procentuală relativă ce se obţine la trasarea curbelor oscilează în jurul valorii de ±16%; se pot obţine şi rezultate ceva mai bune, dar în nici un caz sub valoarea de ±10%, pentru o concentraţie în paladiu în jur de 10 μg. Este foarte adevărat că această eroare relativă este destul de mică pentru o astfel de concentraţie în paladiu, ea încadrîndu-se în erorile admise pentru microanaliza chimică, unde se admit erori relative de pînă la ±20% [21].

Tot din tabela 2 se observă că, pentru aceeaşi cantitate de paladiu luată în lucru, rezultatele au oscilat de la cea mai mică valoare de 11,99 μg, pînă la cea mai mare de 12,58 μg, deci, cu o diferenţă de 0,59 μg. (S-a lucrat cu această cantitate de paladiu, deoarece metoda folosită indică cu predilecţie ca proba luată în lucru să conţină o concentraţie în jur de 10 μg Pd).

În continuare, luîndu-se de bază ecuaţia curbei cu cea mai mică împrăştiere (dispersie) a punctelor în jurul ei, şi anume ecuaţia 2-a: $y = 0{,}148 + 0{,}212x$, s-a verificat dacă între această ecuaţie şi celelalte ecuaţii există sau nu vreo deosebire semnificativă, verificîndu-se, în acest sens, coeficienţii unghiulari ai curbelor de calibrare, care, aşa cum se vede din tabela 2, oscilează între valorile 0,209 şi 0,218. În ceea ce priveşte ordonata la origine, aceasta poate fi considerată practic aceeaşi, deoarece oscilează între

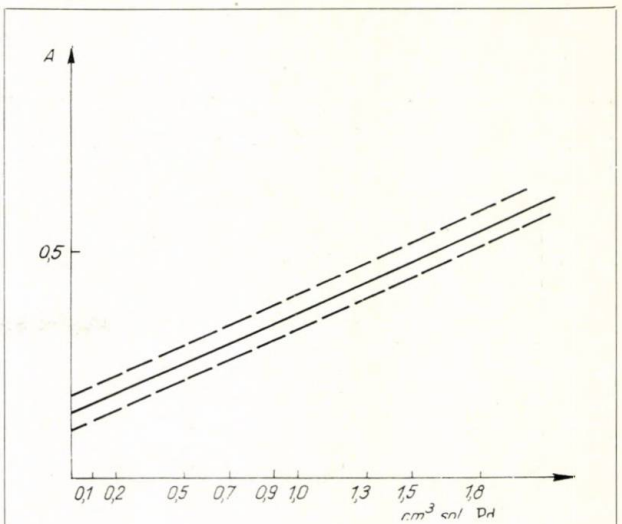


Fig. 2

valorile 0,148 şi 0,149, încît nu mai este necesară nici o verificare.

Pentru a verifica egalitatea dispersiilor cauzate de împrăştierea punctelor în jurul dreptelor de regresie (curbe de calibrare) pentru perechile de ecuaţii II cu I, II cu III, II cu IV, II cu V şi II cu VI, cu ajutorul relaţiei $F = S_2 / S_1$, obţin următoarele valori: $F_1 = 2{,}75$; $F_2 = 2{,}50$; $F_3 = 3{,}42$; $F_4 = 2{,}65$ şi $F_5 = 3{,}36$, deci în toate cazurile valori mai mic, decît:

$$F_{k_1=7,\ k_2=7} = 3{,}79.$$

Pentru verificarea coeficienţilor unghiulari, s-au folosit relaţiile:

$$t_c = \frac{|A_1 - A_1'|}{\sqrt{E}}$$

unde

$$E = S_l^2 \cdot \left(\frac{1}{\Sigma x_1^2 - \bar{x}_1 \cdot \Sigma x_1} + \frac{1}{\Sigma x_2^2 - \bar{x}_2 \cdot \Sigma x_2} \right),$$

iar

$$S_l^2 = \frac{S_1 + S_2}{n_1 + n_2 - 4}$$

Tabela 2

Ecuaţia curbei de calibrare	Ecuaţiile de limitare	cm³ ptr. $A = 0{,}350$	μg Pd	E %
I. $y = 0{,}148 + 0{,}210\times$	$y' = 0{,}117 + 0{,}210\times$ $y'' = 0{,}181 + 0{,}210\times$	0,957 ± 0,154	12,44	±16,09
II. $y = 0{,}148 + 0{,}212\times$	$y' = 0{,}129 + 0{,}212\times$ $y'' = 0{,}167 + 0{,}212\times$	0,952 ± 0,089	12,38	± 9,34
III. $y = 0{,}148 + 0{,}209\times$	$y' = 0{,}114 + 0{,}209\times$ $y'' = 0{,}182 + 0{,}209\times$	0,966 ± 0,162	12,57	±16,77
IV. $y = 0{,}159 + 0{,}218\times$	$y' = 0{,}114 + 0{,}218\times$ $y'' = 0{,}184 + 0{,}218\times$	0,922 ± 0,161	11,99	±16,48
V. $y = 0{,}149 + 0{,}208\times$	$y' = 0{,}115 + 0{,}208\times$ $y'' = 0{,}185 + 0{,}208\times$	0,966 ± 0,168	12,57	±17,39
VI. $y = 0{,}148 + 0{,}218\times$	$y' = 0{,}113 + 0{,}218\times$ $y'' = 0{,}183 + 0{,}218\times$	0,926 ± 0,161	12,14	±17,38

La $A = 0{,}350$ valoarea minimă găsită 11,99 μg Pd, valoarea maximă găsită 12,58 μg Pd. (12,58—11,99 = 0,59 μg Pd).

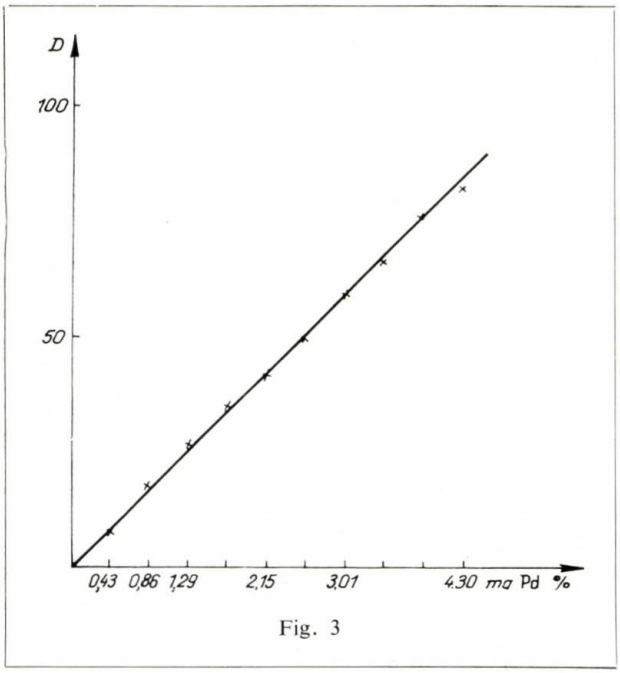


Fig. 3

Înlocuind valorile din tabela 1, se obțin pentru perechile de ecuații:

II cu I $t_c = 0{,}287$; III cu II $t_c = 0{,}123$; II cu IV $t_c = 0{,}592$; II cu V $t_c = 0{,}014$; II cu VI $t_c = 0{,}458$;

în toate cazurile valori mai mici decît cele tabelare pentru $t_{14} = 2{,}145$. De aici reiese imediat faptul că nu există nici un fel de deosebire semnificativă între ecuațiile curbelor de calibrare trasate în timp, ceea ce demonstrează că metoda de lucru a fost bine reprodusă de fiecare dată, în limitele erorilor experimentale admise de metodă, cu toate deosebirile aparente. Acest lucru este posibil, deoarece metoda permite o eroare relativă procentuală destul de mare, totuși admisibilă în limitele microanalizei [21].

Erorile ce se obțin sînt ușor explicabile, prin faptul că se fac o serie de măsurători volumetrice pentru reactivi și solventul de extracție (toluen), ajustări de *p*H etc., operații multiple care, desigur, influențează negativ. În cazul probelor de catalizator, acestea avînd un conținut mare de Pd (0,1—1,0%), mai intervin erorile de la cîntărirea probei, dezagregarea ei și, în special, de la diluțiile ce trebuie făcute încît proba pentru prelucrare să conțină în jur de 10 μg Pd.

Din cele relatate mai sus, se poate trage concluzia că metoda de dozare a Pd prin spectrometrie de absorbție în U.V. sau V. nu poate fi o metodă indicată la determinarea paladiului, atunci cînd se cere o precizie mai mare, metoda dînd erori spre limitele maxime admise de practica microanalizei chimice. De asemenea metoda este foarte laborioasă și de durată, uneori neputînd fi folosită, datorită interferențelor ce pot apărea în special la dozările de paladiu în catalizatori uzați, unde apar și alte metale depuse în timp, cum ar fi, în special, fierul, în cantități mari.

Insuficienta precizie a metodei poate avea drept consecință pierderi în metal prețios, încă un motiv pentru a nu fi indicată la dozarea Pd în catalizatori.

Folosirea altor metode spectrale, cum ar fi emisia atomică în arc sau scînteie electrică, deși prezintă avantajul că se înlătură operația de dezagregare a probei de catalizator, ceea ce constituie un cîștig de timp deloc neglijabil, este indicată numai pentru concentrații mai mari de 0,1 g% Pd [4], folosind liniile de emisie din domeniul ultraviolet al spectrului optic, de la 3404,58 Å sau 3421,24 Å, însă precizia acestor determinări este cam de același ordin de mărime oscilînd între ± 10 și $\pm 20\%$, deci, în afară de avantajul excluderii dezagregărilor, nu se cîștigă nimic [3,9—20]

Posibilitatea folosirii flăcărilor (fotometriei de flacără) ca cel mai stabil mijloc de excitare spectrală folosit în prezent în mod uzual nu există, deoarece temperatura flăcărilor „clasice" folosite (propan-aer, acetilenă-aer) nu pot aduce paladiul în stare să emită radiații. Chiar folosirea unor flăcări mai „calde", mai greu accesibile tehnicii curente ale fotometriei de flacără, ca hidrogen-aer, hidrogen-oxigen, acetilenă-oxigen, sînt insuficiente.

Determinarea paladiului în flacără a devenit, însă, posibilă, prin utilizarea spectrometriei de absorbție atomică. Temperatura flăcării este suficientă pentru a disocia sărurile de paladiu, încît în „atmosfera" flăcării să fie prezenți atomi liberi de Pd [4, 5]. Metoda permite să se lucreze într-un domeniu larg de concentrații, ceea ce duce la eliminarea operațiilor de diluare a probei, diluări succesive care sînt tot atîtea surse de erori într-o determinare. În plus, nu mai sînt necesare o serie de operații delicate, ca adăugări de reactivi, ajustări de *p*H, separări etc., deoarece soluția obținută după dezagregarea probei (excesul de acid fiind în prealabil îndepărtat) se aduce la balon cotat, la un volum adecvat și se supune direct fotometrării. În acest fel la dezagregarea probei timpul de lucru se reduce de la 20—30 minute pentru o determinare prin spectrometrie de absorbție, la cel mult 5 min pentru o determinare prin absorție atomică.

Ceea ce, însă, trebuie luat serios în considerare este gradul de precizie care se poate realiza prin absorbție atomică, care, așa cum se vede din datele experimentale, este net superior metodei clasice de absorbție moleculară. Mai mult, absorbția atomică elimină practic toate interferențele metalelor simultan prezente în probă, ceea ce constituie încă un avantaj deosebit de important al acestei metode.

Partea experimentală s-a realizat cu un spectrofotometru de absorbție atomică, model SP 90 A UNICAM, folosind un arzător pentru aer-acetilenă (acetilenă debit 1000 cm³/minut, aer debit 5000 cm³/minut) și o lampă cu catod scobit pentru Pd (UNICAM), lucrîndu-se cu un curent de 15 mA și la lungimea de undă de $\lambda = 276{,}3$ nm [5]. S-a putut lucra într-un domeniu de concentrații apropiat scopului urmărit, anume, între 0,2 mg și 5,0 mg Pd%. În tabela 3 sînt redate rezultatele experimentale obținute la trasarea a 3 curbe de calibrare, ecuațiile curbelor de calibrare fiind calculate așa cum s-a arătat la determinările prin absorbție moleculară. În tabela 4 sînt redate succint cele trei ecuații obținute, precum și ecuațiile care delimitează domeniul de dispersie al punctelor experimentale, fiind calculată și eroare relativă procentuală pentru o concentrație medie de 2,50 mg Pd%. Curba de calibrare în absorbție atomică e redată în figura 3.

Tabela 3

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA DETERMINAREA PALADIULUI PRIN SPECTROSCOPIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

mg Pd % x	I. Div. galv. y	II. Div. galv. y	III. Div. galv. y
0,43	8,5	7,0	9,0
0,86	17,5	15,0	17,5
1,29	26,5	23,5	26,0
1,72	35,0	—	34,0
2,15	42,0	42,5	42,0
2,58	50,0	50,5	50,0
3,01	58,5	—	58,5
3,44	66,5	—	66,5
3,87	75,0	—	75,0
4,30	83,0	—	83,5

Calculul ecuațiilor curbelor de calibrare din datele experimentale:

$n = 10$
$A_0 = 1{,}133$
$A_1 = 19{,}077$
$\Sigma xy = 1384{,}81$
$\Sigma y = 462{,}5$
$\Sigma x = 23{,}65$
$\Sigma x^2 = 71{,}186$
$(\Sigma x)^2 = 559{,}32$

$$\bar{x} = \frac{\Sigma x}{n} = 2{,}365$$

$S = \Sigma(y_c - y)^2 = 3{,}250$
$s = 0{,}637$
$t_8 = 2{,}306$
$t.s = 1{,}469$
$y = 1{,}133 + 19{,}077\times$

$n = 6$
$A_0 = -2{,}430$
$A_1 = 20{,}500$
$\Sigma xy = 322{,}93$
$\Sigma y = 170{,}5$
$\Sigma x = 9{,}03$
$\Sigma x^2 = 16{,}825$
$(\Sigma x)^2 = 81{,}54$

$$\bar{x} = \frac{\Sigma x}{n} = 1{,}5$$

$S = \Sigma(y_c - y)^2 = 2{,}095$
$s = 0{,}724$
$t_4 = 2{,}776$
$t.s = 2{,}009$
$y = 2{,}43 + 20{,}50\times$

$n = 10$
$A_0 = 0{,}710$
$A_1 = 19{,}240$
$\Sigma xy = 1384{,}38$
$\Sigma y = 462$
$\Sigma x = 23{,}65$
$\Sigma x^2 = 71{,}1$
$(\Sigma x)^2 = 559{,}32$

$$\bar{x} = \frac{\Sigma x}{n} = 2{,}365$$

$S = \Sigma(y_c - y)^2 = 0{,}642$
$s = 0{,}283$
$t_8 = 2{,}306$
$t.s = 0{,}653$
$y = 0{,}71 + 19{,}24\times$

Tabela 4

Ecuația curbei de calibrare	Ecuațiile de limitare	mg Pd ptr. 50 div. galv.	E %
I. $y = 1{,}133 + 19{,}077\times$	$y' = 2{,}60 + 19{,}077\times$ $y'' = -0{,}34 + 19{,}077\times$	$2{,}50 \pm 0{,}08$	$\pm 3{,}2$
II. $y = -2{,}43 + 20{,}50\times$	$y' = -4{,}43 + 20{,}50\times$ $y'' = -0{,}43 + 20{,}50\times$	$2{,}55 \pm 0{,}09$	$\pm 3{,}5$
III. $y = 0{,}71 + 19{,}24\times$	$y' = 0{,}06 + 19{,}24\times$ $y'' = 1{,}36 + 19{,}24\times$	$2{,}56 \pm 0{,}035$	$\pm 1{,}4$

valoarea minimă găsită 2,50 mg Pd, valoarea maximă găsită 2,56 (2,56—2,50 = 0,06 mg)

Tabela 5

Cu rezultatele obținute la determinarea paladiului dintr-un catalizator

Determinarea:	1	2	3	4	5	6
mg Pd % găsit:	0,463	0,466	0,466	0,471	0,458	0,489
		s	s^2			
0,463		0,005	0,000025	$s = \sqrt{\frac{-s^2}{n-1}} = \sqrt{0{,}000133} = 0{,}0115$		
0,466		0,002	0,000004			
0,466		0,002	0,000004			
0,471	$x = 0{,}468$	0,003	0,000009	$s_m = \frac{0{,}0115}{\sqrt{6}} = 0{,}0047$		
0,458		0,007	0,000049			
00,489		0,024	0,000556	$t_5 = 2{,}571$ ptr. $P = 95\%$		
$\Sigma = 2{,}811$			0,000667	$E\% = \frac{0{,}0047 \cdot 2{,}571 \cdot 100}{0{,}468}$		
				$R = 0{,}468$ mg Pd $\% \pm 2{,}59\%$		

În continuare, luînd în considerare, ca și în primul caz, ecuația cu cea mai mică abatere, $y = 0{,}71 + 19{,}24x$ s-a făcut comparația între această ecuație și numai una din celelalte două, dat fiind că sînt, practic, identice, și anume s-a folosit în calcul ecuația: $y_2 = 1{,}133 + 19{,}077x_2$.

Verificarea egalității dispersiilor cauzate de împrăștierea punctelor în jurul dreptelor de regresie s-a făcut cu ajutorul relației:

$$F = \frac{S_2}{S_1} = \frac{3{,}250}{0{,}642} = 5{,}05$$

Valoarea $F = 5{,}05$ este mai mare decît valoarea tabelară găsită pentru

$$F_{k_1 = k_2 = 8},\ P = 95\% = 3{,}44$$

Datorită acestui fapt, valoarea t_c trebuie calculată cu ajutorul următoarei relații:

$$t_c = \frac{A_1 - A_1'}{\sqrt{\frac{s_1^2}{m \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} - \frac{s_2^2}{m \cdot \Sigma x_2^2 - (\Sigma x_2)^2}}} = 3{,}544$$

Stabilirea numărului gradelor de libertate probabile se calculează din relația:

$$f = \frac{1}{\frac{c}{m-2} - \frac{(1-c^2)}{m-2}};\quad c = \frac{\frac{s_1^2}{\Sigma x_1^2 - \bar{x}_1 \cdot \Sigma x_1}}{\frac{s_1^2}{\Sigma x_1^2 - \bar{x}_1 \Sigma x_1} - \frac{s_1^2}{\Sigma x_2^2 - \bar{x}_2 \cdot \Sigma x_2}};$$

introducînd valorile din tabela 4, se obține pentru $c = 0{,}8164$, de unde $f = 1{,}023$, ori pentru 1 grad de libertate pentru $P = 95\%$, din tabele $t = 12{,}706$, deci mult mai mare decît $t_c = 3{,}544$, ceea ce arată clar că nu există nici o deosebire semnificativă între coeficienții unghiulari ai celor două drepte de calibrare luate în considerare.

Verificarea dispersiei ordonatei la origine s-a făcut cu ajutorul relației:

$$s_{A_0}^2 = \frac{s_0^2 \cdot \Sigma x^2}{m \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \text{ unde } s_0^2 = \frac{S}{m-2} = \frac{3{,}25}{8} = 0{,}40;$$

$s_{A_0}^2 = 0{,}1867$; $s_{A_0} = 0{,}4288$ iar $s_{A_0} \cdot t_8 = 0{,}9888$ ori diferența celor două ordonate la origine $|A_0 - A_0'| = 1{,}133 - 0{,}71 = 0{,}423$, deci mai mică, ceea ce arată că între ordonatele la origine nu există, de asemenea nici o deosebire semnificativă.

Desigur, același lucru poate fi făcut și cu cea de a 3-a ecuație a acelei de a 3-a curbe de calibrare.

În tabela 5 se arată rezultatele practice obținute la o determinare de paladiu într-un catalizator.

În concluzie, se poate spune că, din datele experimentale comparative, dintre dozarea paladiului spectrofotometric prin absorbție moleculară și prin spectrofotometrie de absorbție atomică, precizia determinărilor crește considerabil prin folosirea celei de a doua metode. Chiar dacă se ia în considerare curba de calibrare cu cea mai mică dispersie $y = 0{,}148 + 0{,}212x$, pentru o concentrație de 12,38 μg Pd se obține o eroare $E\% = \pm 9{,}34$, iar în cazul celei de a doua metode se poate lua în considerare ecuația cu cea mai mare dispersie și anume $y = -2{,}43 + 20{,}50x$, cînd eroarea $E\% = \pm 3{,}5$ deci, circa de 3 ori mai mică, dar de astă dată pentru o concentrație considerabil mai mare de 2,5 mg Pd%. Nu trebuie neglijat nici faptul că această ecuație a fost calculată numai din 6 puncte experimentale față de 9 folosite în primul caz.

Din această expunere rezultă net superioritatea spectroscopiei de absorbție atomică, în comparație cu absorbția moleculară, ea aducîndu-și contribuția la modul de comparare între două metode analitice diferite, spre a se putea alege cea mai bună, în vederea realizării scopului urmărit.

Bibliografie

1. Sandel, E. B. Colorimetric Determination of Traces of Metals Interscience Publishers I.N.C. New-York 1959, p. 711.
2. Fries, J. Spurenanalyse — Erprobte photometrische Methoden E. Merck A. G. Darmstadt 1969 p. 114.
3. Kalinin, S. K., Iavnel, A. A., Aleekseva, A. I. și Naimark A. E. Atlas spektralnii lini, Moscova 1952, p. 50.
4. Techtron, V. Hollow Cathode Lamp Data 1970, p. 20.
5. Gilbert, P. T. Flame spectra of the elements Buletin Beckman 753, p. 13.
6. Liteanu, C., Mioșcu Maria. St. cerc. chim. **17**, nr. 11, Buc. 1969 p. 899—918.
7. Nalimov, V. V. Primenenie matematiceskoi statistiki pri analize vecestva Iz. Fiz. Mat. Moskva 1960, p. 284.
8. Lacroix, Y. Analyse chimique. Interprétation du Résultats par le calcul statistique — Masson et. Cie Editeurs, 120 boul. Saint-Germain, Paris VI 1962 p. 5.
9. Eshelman, H. C., Dyer, J., Armentor, J. Appl. Spectry **4**, 1965, p. 419.
10. Eshelman, H. C., Dyer, J., Armentor J. Anal. Chem. Acta **32**, 1965 p. 411.
11. Meinz, G. A., La Mont, B. D. T. I. D. 7568 Pb **1**, 1958, p. 150.
12. Pasellada Bellod, R. Anales Real Soc. Espan Fis. Quim (Madrid) **58 B**, 1962 p. 325.
13. Rains, T. C. ORNL **2866** 1959 p. 68.
14. Strasheim, A., Butler, L. R. P., Maskew, E. C. J. S. African Inst. Mining Met. **62**, 1962, p. 796.
15. Erinc, G., Magce, R. J. Anal. Chim. Acta **31**, 197 1964, p. 197.
16. Ginzburg, V. L., Livshits, D. M., Satarina, G. I. Zh. Analit. Kim. **19**, 1964, p. 1089.
17. Taheuchi, T., Yanagisawa, M. Bunseki Kagaky **15**, 1966, p. 1056.
18. Menizier, A. C. Anal. Chem. **32**, 1960, p. 898.
19. Lockyer, R., Hames, G. E. Analyst **84**, 1959, 385.
20. Dinnin, I. J. Anal. Chem. **39**, 1967, p. 1491.
21. Korenman, I. M. Microanaliza chimică cantitativă Ed. tehnică 1950, p. 6.

P. Tomi şi Rodica Frăţiloiu

Procedeu de injectare a probelor în coloană cromatografică la presiune normală

Unul din factorii importanţi care afectează precizia analizei prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid este modul în care sînt introduse probele în coloană [1].

Pentru o introducere reproductibilă a unei cantităţi mici de probe lichide (de ordinul 0,2—0,5 μl), se folosesc uzual seringile microlitrice Hamilton, tip 7001 de 1 μl şi tip 7005 de 5 μl. Construcţia „acului" acestor seringi (format din corpul şi pistonul seringii) duce, după o utilizare îndelungată, la o neetanşeitate suficientă, care permite lichidelor cu viscozitate mică să fie împinse afară din seringi în momentul injectării, datorită presiunii de la capătul coloanei cromatografice.

Practic, utilizarea acestor seringi parţial uzate, la analiza unor amestecuri de substanţe lichide volatile (ex. hidrocarburi C_5 saturate şi nesaturate) şi presiunea de 1—2 at., necesară la capul coloanei pentru o eluare optimă a componenţilor, aduc mari dezavantaje:

— imposibilitatea introducerii probei datorită eliminării ei complete;

— fracţionarea probelor care conţin substanţe uşor volatile alături de substanţe cu volatilitate scăzută;

— introducerea unor cantităţi mici de probă, nereproductibile în mărime şi deci, repetări de injectări fără garanţia reproductibilităţii.

Pentru eliminarea acestor neajunsuri, se propune anularea presiunii la capul coloanei în momentul introducerii probei.

În literatura de specialitate se indică sisteme de injecţie asemănătoare [1, 2, 4]. Dimbat şi colab. [1] folosesc un sistem cu „by-pass" prin care gazul purtător circulă direct spre coloană, fără a trece prin vaporizator, unde, între timp, se introduce proba şi apoi, manevrîndu-se două ventile, este preluată spre coloană.

În sistemul recomandat de James şi Martin [2], amestecul de analizat este aplicat direct în capul coloanei, cu ajutorul unei micropipete şi, după aceea, se conectează linia cu azot, folosit ca gaz purtător.

Mc Creadie şi Williams [3] discută dezavantajele metodei lui James şi Martin ca nepretîndu-se uşor la măsurători exacte ale cantităţii de probă, iar condiţiile de echilibru în coloană fiind stricate imediat înainte de introducerea probei.

Samsel şi Aldrich [4] au modificat blocul injector, astfel că prin rotirea unui ventil „port-intrare" se separă un spaţiu în care proba este injectată la presiune joasă, iar gazul purtător curge în afară în jurul acestui spaţiu. Ventilul „port-intrare" este apoi întors şi proba este purtată în coloană.

Faţă de metodele amintite, procedeul propus în continuare prezintă avantajul simplităţii, iar din analiza rezultatelor se deduce că nu se produc modificări ale eficacităţii coloanei.

Partea experimentală

Aparatură folosită:

— Cromatograf cu detector de ionizare în flacără de hidrogen — Becker 409.

— Ventil cu 8 căi, fabricat de firma Becker, destinat probelor gazoase (se poate utiliza oricare alt tip de ventil cu 4 sau 6 căi care permite întreruperea fluxului gazului purtător).

— Sistem de cuplare „Serto" rapid şi uşor de folosit.

Ventilul pentru întreruperea gazului purtător este cuplat pe traiectul care merge la coloana 1 (fig. 1) şi se pot urmări două poziţii.

Poziţia „1" este marcată prin linii continue, cînd gazul purtător (respectiv azotul) trece prin coloana de lucru, la o presiune corespunzătoare unui debit optim necesar eluării componenţilor.

Poziţia „2" marcată prin linie întreruptă realizează conectarea gazului purtător în afara sistemului, reducînd supra-presiunea din coloană la presiune atmosferică.

Cu ventilul *V* în poziţia „1" se stabilesc condiţiile de debit şi de temperatură necesare şi se verifică linia de zero fixînd atenuarea pe o treaptă de sensibilitate medie. În acest fel, efectul întreruperii gazului purtător nu este resimţit de mersul de zero al aparatului.

Introducerea probei se face după rotirea ventilului *V* pe poziţia „2", deci la presiune normală, folosindu-se o seringă Hamilton uzată de 1 sau 5 μl şi procedîndu-se după tehnica cunoscută la injectare.

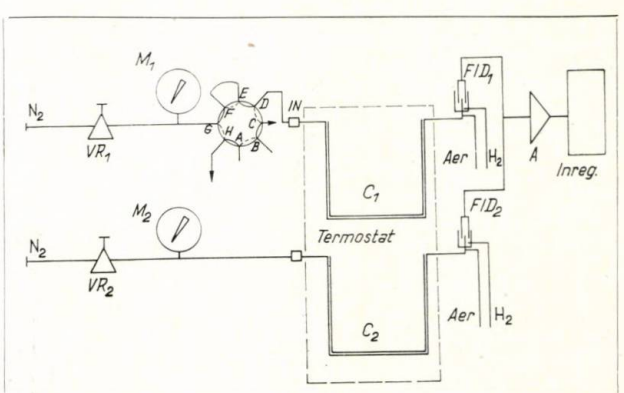


Fig. 1. Legătura ventilului cu 8 căi la coloana cromatografică: VR_1,VR_2-ventile de reducere; M_1,M_2-manometre; *V*-ventil cu 8 căi; *IN*-injector; C_1, C_2-coloane cromatografice; *FID*-detectoare cu flacără de hidrogen; *A*-amplificator; *INREG*-înregistrator.

Tabela 1

PRECIZIA DE DETERMINARE ÎN CAZUL INTRODUCERII PROBELOR PRIN INJECTARE LA PRESIUNE NORMALĂ (PROBĂ DE *n*-PENTAN CU IMPURITĂȚI DE *i*-PENTAN ȘI CICLOPENTAN)

Componentul determinat	Concentrație determinată prin G.L.C. (X_i)							Media concentr. $\bar{X}$.	Deviația standard relativă $S\% = \frac{1}{\bar{X}} \sqrt{\frac{\Sigma(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \cdot 100$
	1	2	3	4	5	6	7		
i-pentan	2,79	2,87	2,96	2,83	2,92	2,92	2,86	2,88	2,048
n-pentan	95,06	95,13	94,96	95,16	95,02	95,03	95,00	95,05	0,074

Tabela 2

EFICACITATEA ȘI REZOLUȚIA COLOANEI ÎN CAZUL INTRODUCERII PROBEI PRINTR-UN PROCEDEU UZUAL ȘI PRIN ÎNTRERUPEREA CURENTULUI DE GAZ PURTĂTOR PRIN COLOANĂ

Component	Numărul de talere teoretice $N = 5{,}54\left(\frac{X}{Y\frac{1}{2}}\right)^2$		Înălțimea echivalentă a unui taler teoretic $H = \frac{L}{N}$		Rezoluția $R_{ij} = \frac{X_j - X_i}{\frac{1}{2}(Y_j + Y_i)}$	
	Injectare normală	Injectare cu întreruperea gazului purtător	Injectare normală	Injectare cu întreruperea gazului purtător	Injectare normală	Injectare cu întreruperea gazului purtător
p-xilen	8,632	8,286	0,579	0,603	1,136	1,131
m-xilen	9,785	9,422	0,511	0,531		

Se readuce ventilul pe poziția „1" și se restabilește fluxul de gaz prin coloană, proba este preluată, iar analiza cromatografică urmează cursul obișnuit.

Rezultate și discuții

Cu ajutorul acestui sistem se pot introduce probe cu o bună reproductibilitate, eliminîndu-se deci ratările și mărindu-se eficiența lucrului în cazul analizelor cromatografice a unor amestecuri de substanțe volatile.

Urmărirea reproductibilității s-a făcut la o probă de *n*-pantan cu impurități și rezultatele a șapte injectări sînt prelucrate în tabela 1. Se observă că erorile rămîn în limitele admise, fără ca modul de injectare să aducă erori suplimentare.

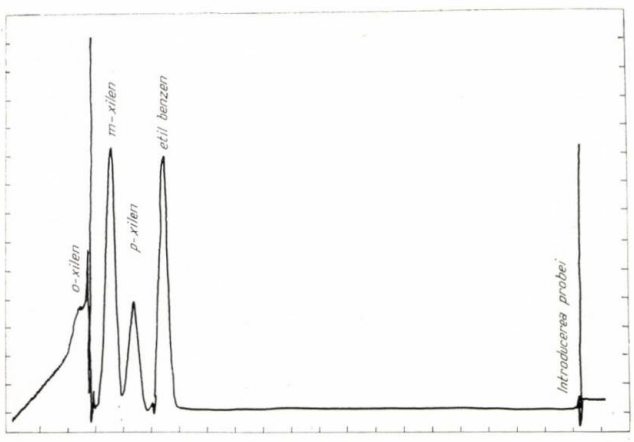


Fig. 2. Cromatograma amestecului de xileni izomeri în cazul introducerii probei prin întreruperea curentului gaz purtător prin coloană.

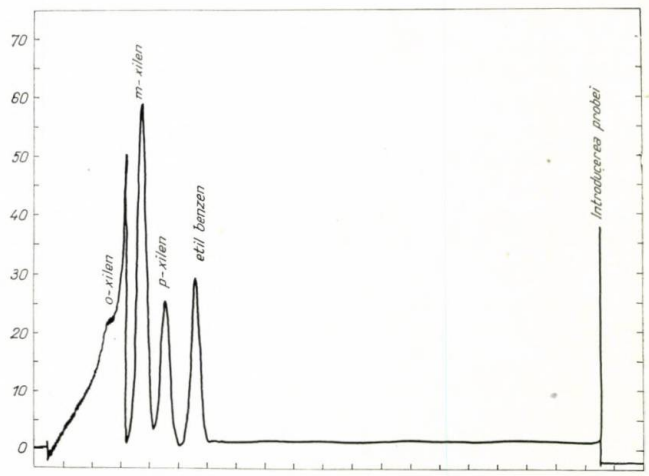


Fig. 3. Cromatograma amestecului de xileni izomeri în cazul introducerii probei prin tehnica uzuală.

Neafectarea eficacității coloanei prin metoda de injectare folosită este ilustrată de cromatogramele din figurile 2 și 3.

Din figurile 2 și 3 s-au calculat înălțimea talerului teoretic și rezoluția, iar datele comparative sînt prezentate în tabela 2.

Metoda poate fi utilizată la toate cromatografele care lucrează cu detectări de ionizare (FID, β-ionizare), detectori care permit întreruperea fluxului gazului purtător prin coloană.

Bibliografie

1. Dimbat M., Porter P. E. și Strass F. H., Anal. Chem. 28, 1956, p. 290.
2. James A. T. și Martin A. J. P. Biochem J., 50, 1952, p. 679.
3. Mc Creadie S. W. și Williams H. P., J. Appl. Chem. (London) 7, 1957, p. 47.
4. Samsel, E. P. și Aldrich, J. C., Anal. Chem. 31, 1959, p. 1288

◇ ◇ ◇ ◇

Elena Hopîrtean și I. C. Popescu

Tehnici analitice cu electrozi-membrane ion-selectivi aplicate în analiza și controlul industrial

Pentru a caracteriza un sistem material, este necesar să se cunoască o serie de parametri. Acești parametri se pot referi atît la compoziția sistemului, cît și la natura sau intensitatea relațiilor ce se stabilesc între sistemul dat și mediul înconjurător. Printre parametrii determinanți ai unui proces chimic se pot considera: *p*H-ul, concentrația, presiunea, temperatura etc. Pentru determinarea obiectivă a acestora s-au elaborat diferite instrumente de măsură.

În general, orice instrument de măsură cuprinde un traductor de intrare, care transformă parametrul de măsurat (concentrație, temperatură etc.) într-o mărime ușor prelucrabilă (potențial, lungime etc.) și un traductor de ieșire, dispozitiv care prelucrează semnalul de ieșire al traductorului de intrare, transformîndu-l într-o mărime direct accesibilă sau prelucrabilă. În figura 1 este redată schema unui instrument de măsură.

Asupra sistemului senzor se execută acțiunea unei întregi serii de factori excitanți (P_1—P_n: adaos de reactiv, radiație luminoasă, temperatură, presiune etc.) dintre care senzorul selectează unul P_i conform funcției proprii de transfer, $P_i = f(P_i)$, pe care îl transformă în semnalul de ieșire P_i accesibil prin intermediul sistemului de afișare.

În contextul de față, electrodul-membrană ion-selectiv constituie sistemul senzor, care, cuplat cu un dispozitiv de măsură adecvat (potențiometric), va alcătui un instrument de măsură a concentrației speciei chimice față de care electrodul este selectiv. Faptul că este posibilă măsurarea concentrației se datorește proprietății electrodului-membrană, că în contact cu soluția de analizat furnizează un semnal — diferență de potențial electric — reversibil determinat de concentrația unui anumit ion.

Pentru ca senzorul să poată fi utilizat cu succes, el trebuie să posede o serie de caracteristici, dintre care cele mai importante sînt:

— *funcția de transfer* $\{[P_i = f(P_i)]_{P1 \cdots n} = \text{const.}\}$, stabilă și reproductibilă;

— *sensibilitatea* (semnal de ieșire, P_i' / semnal de intrare, P_i) cît mai ridicată;

— *limita de detecție* (semnal analitic, P_i' / semnal fond, P_f) cît mai coborîtă;

— *selectivitatea* (semnal de ieșire în absența interferenților / semnal de ieșire în prezența interferenților) cît mai ridicată;

— *viteza de răspuns mare*;

— *timpul de exploatare* cît mai lung.

Ca urmare a cercetărilor întreprinse pe plan mondial în ultimii 15 ani, s-au elaborat un număr mare de electrozi-membrane, senzori ion-selectivi, dintre care cei mai însemnați sînt tracuți în tabela 1. Îndeplinind în bună măsură condițiile menționate, senzorii sînt utilizați din ce în ce mai mult atît în laboratoarele de cercetări, cît și în scopul analizei și controlului analitic industrial.

Tehnici analitice care utilizează electrozi-membrane ion-selectivi

La baza tuturor posibilităților de utilizare a electrozilor-membrane ion-selectivi stă dependența dintre potențialul acestora și concentrație. Metodele în care potențialul electrodului se corelează direct cu concentrația aparțin potențiometriei directe, iar meto-

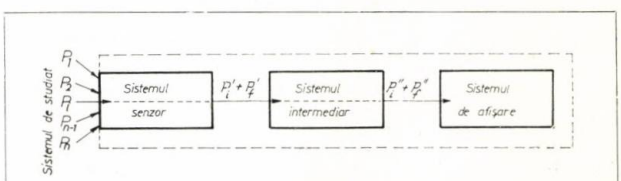


Fig. 1. Schema-bloc a unui instrument de măsură.

Tabela 1

TIPURI DE E.M.I.S. COMERCIALIZAȚI * (E.M.I.S. = ELECTROZI-MEMBRANE ION-SELECTIVI)

Specia chimică	Tipul de electrod	Domeniul de concentrație (exponent ionic)	Specie interferentă **	Raport de selectivitate
H^+	sticlă	0—14	—	—
Na^+	sticlă	0—6	Li^+	2.10^{-3}
			K^+	1.10^{-3}
			Rb^+	3.10^{-5}
			Cs^+	$1,5.10^{-3}$
			NH_4^+	3.10^{-5}
			Tl^+	2.10^{-4}
			Ag^+	350
			H^+	100
K^+	sticlă	1—4	Na^+	10^{-1}
			NH_4^+	1
			Li^+	$1,2.10^{-2}$
			H^+	3
			Ag^+	10
NH_3	sticlă (membrană NH_3— -permeabilă)	1—3	amine volatile	neevaluat
SO_2	sticlă (membrană SO_2— -permeabilă)	2,8—5,8	HF	neevaluat
			CH_3COOH	neevaluat
			HCl	neevaluat
F^-	monocristal	0—6	OH^-	10
Cl^-	monocristal	0—4,3	Br^-, J^-, CN^-, S^{2-}	neevaluat
Br^-	monocristal	0—5,3	J^-, S^{2-}	neevaluat
J^-	monocristal	0—6,3	S^{2-}	neevaluat
SCN^-	monocristal	0—5,3	OH^-,	10^{-2}
			Br^-	33
			Cl^-	5.10^{-2}
			CN^-	140
CN^-	monocristal	2—6	S^{2-}	neevaluat
			J^-	10
			Br^-	2.10^{-4}
			Cl^-	10^{-6}
S^{2-}	monocristal	0—7	—	—
Ag^+	monocristal	0—7	Hg^{2+}	neevaluat
Cu^{2+}	monocristal	0—7	S^{2-}, Ag^{2+}, Hg^{2+}	neevaluat
Cd^{2+}	monocristal	0—7	Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}	neevaluat
Pb^{2+}	monocristal	0—7	Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}	neevaluat
Cl^-	eterogen (cauciuc siliconic)	0—4,3	S^{2-}, J^-, Br^-	neevaluat
Br^-	eterogen	0—6	S^{2-}, J^-	neevaluat
F^-	eterogen	0—7,3	OH^-	neevaluat
S^{2-}	eterogen	0—7	—	—
CN^-	eterogen	2—6	S^{2-}	neevaluat
SCN^-	eterogen	0—5	S^{2-}, J^-	neevaluat
Ag^+	eterogen	0—7	Hg^{2+}	neevaluat
K^+	lichid	0—5	Cs^+	1,0
			H^+	3.10^{-2}
			Ag^+	10^{-3}
			Na^+	2.10^{-3}
			Li^+	10^{-3}
Ca^{2+}	lichid	0—5	Zn^{2+}	neevaluat
Cu^{2+}	lichid	1—5	Fe^{2+}	neevaluat
Pb^{2+}	lichid	2—5	Cu^{2+}	neevaluat
Cl^-	lichid	0—5	Br^-, J^-, NO_3^-, ClO_4^-, OH^-,	neevaluat
BF_4^-	lichid	1—5	J^-	neevaluat
ClO_4^-	lichid	0—5	OH^-	neevaluat
NO_3^-	lichid	0—5	J^-, ClO_3, ClO_4^-	neevaluat

* Pentru detalii referitoare la caracteristicile E.M.I.S., pentru și informații privind firmele producătoare de E.M.I.S., pot fi consultate articolele de ansamblu publicate anterior [1—3].

** Ionul respectiv interferă, dacă este prezent într-o concentrație ce depășește raportul dintre concentrația ionului primar (coloana 1) și raportul de selectivitate (coloana 5).

dele prin care modificarea potențialului electrodului determinată de adaosul unui titrant servește la determinarea unei concentrații, sînt titrări potențiometrice.

Potențiometrie directă

Metodele potențiometriei directe pot servi atît la determinarea concentrației ionilor liberi, cît și a concentrației totale a ionilor (liberi + legați).

Determinarea concentrației ionilor liberi

Din această categorie de metode cele mai utilizate sînt metoda curbei de etalonare și a potențiometriei la punct nul.

a) Metoda curbei de etalonare. Pentru determinarea concentrației folosind curbe de etalonare este necesară, evident, stabilirea prealabilă a acesteia. În acest scop, se pot utiliza fie soluții-standard obținute din săruri total disociate ale ionului față de care electrodul este sensibil (la forță ionică constantă sau variabilă), fie folosind soluții-tampon în care concentrația ionului liber respectiv este dictată de un echilibru de complexare sau precipitare. Pe de altă parte, în fiecare din situațiile de mai sus, din punct de vedere practic se poate proceda fie folosind succesiv seria de soluții disponibile, fie realizînd modificarea treptată și controlată a concentrației unei aceleași soluții. Schema celulei de lucru este redată în figura 2.

Forța electromotoare *f.e.m.* a acestei celule E este rezultanta însumării algebrice a potențialelor celor doi electrozi, electrodul-membrană E_M și electrodul de referință E_R, precum și, în cazul celulelor cu joncțiune, a potențialului de joncțiune lichidă E_j:

$$E = E_M - E_R + E_j \qquad (1)$$

Întrucît condițiile experimentale se aleg astfel (forță ionică constantă) încît E_R și, respectiv, Ej rămîn practic constante în domeniul de concentrație explorat, se obține:

$$E = \text{const.} + E_M \qquad (2)$$

Deoarece potențialul unui electrod-membrană cu comportare ideală este dat de binecunoscuta relație Nernst:

$$E_M = E^\circ + \frac{2{,}303\ RT}{zF} \lg a_{Ion}, \qquad (3)$$

relația (2) devine:

$$E = E^{\circ\prime} + \frac{2{,}303\ RT}{zF} \lg c_{Ion}, \qquad (4)$$

astfel că variația *f.e.m.* a celulei de măsură este corelată liniar cu exponentul ionic respectiv, p_{Ion}.

Folosind reprezentarea grafică E-p_{Ion} se obține curba de calibrare a electrodului respectiv (fig. 2b). Pe baza curbei de calibrare obținută se poate evalua concentrația unei probe de analizat printr-o singură determinare de potențial a electrodului scufundat în probă.

În principiu, metoda are avantajul de a fi simplă și rapidă, dar o dată cu creșterea exigenței privind

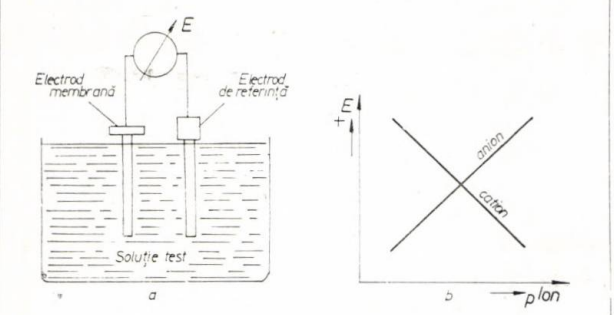


Fig. 2. Metoda curbei de etalonare: *a* — schema celulei de lucru; *b* — curbe de etalonare.

[9] cunoscută a concentrației. Folosind o celulă de lucru, conform schiței din figura 4 se măsoară potențialul electrodului scufundat în soluție, înainte de adaos (E_1) (fig. 4 a). După adaosul soluției standard (fig. 4 b), care determină o modificare cunoscută a concentrației (c_Δ) în sensul măririi sau micșorării acesteia, se determină din nou potențialul electrodului (E_2).

Diferența de potențial $\Delta E = E_2 - E_1$, este corelată cu concentrația inițială totală, c_0, printr-o relație de forma:

$$c_0 = c_\Delta \left[\frac{1}{(\text{antilog } \Delta E/S) - 1} \right] = c_\Delta \cdot Q_1, \qquad (6)$$

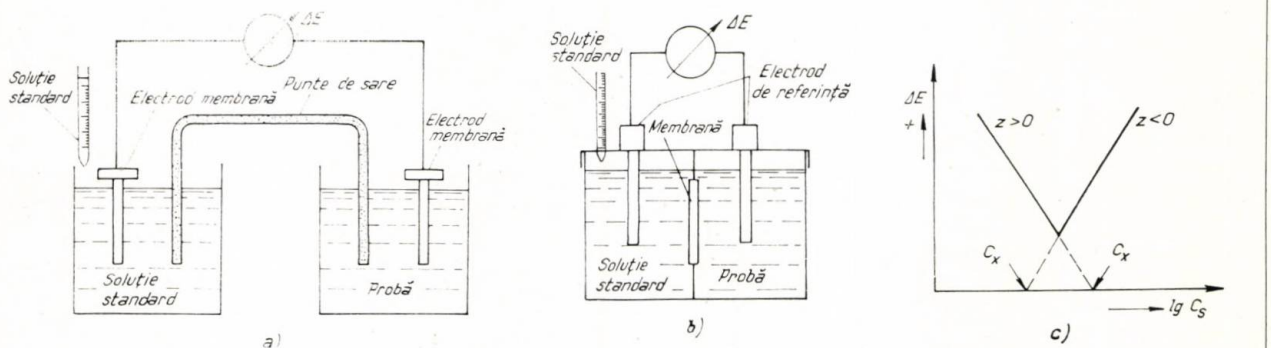


Fig. 3. Metoda potențiometriei la punct nul: *a*, *b* — schemele celulei de lucru; *c* — grafic interpretare rezultate.

corectitudinea determinărilor (precizie și exactitate), fiind necesară verificarea frecventă a stabilității curbei de calibrare, se pune problema optimizării relației rapiditate-corectitudine.

b) Potențiometria la punct nul. În general, potențiometria la punct nul [4, 5] este o tehnică bazată pe formarea unei celule de concentrație, fie prin asocierea a doi electrozi-membrană identici scufundați în probă și, respectiv în soluția-standard (fig. 3a), fie prin asocierea a doi electrozi de referință identici scufundați în probă și, respectiv, în soluția-standard, separați de o membrană ion-selectivă (fig. 3b). Prin mărirea sau micșorarea concentrației soluției-standard, [6] din variația *f.e.m.* a celulei de concentrație, la forță ionică constantă, se poate determina concentrația în probă, conform relației:

$$\Delta E = \frac{2{,}303\ RT}{zF} \lg \frac{c_X}{c_S} \qquad (5)$$

în care: c_X este concentrația probei; c_S — concentrația soluției-standard. În acest scop, se poate folosi fie momentul anulării *f.e.m.* a celulei ($c_X = c_S$), fie totalitatea perechilor de valori ΔE—lg c_S, pe baza unei reprezentări grafice adecvate (fig. 3c).

Metoda este foarte precisă, poate fi computerizată, se pretează la volume foarte mici de soluție [6, 7] având și avantajul că nu se alterează proba.

Determinarea concentrației totale

S-a elaborat metoda adaosului cunoscut, cu cele două variante: mărirea [8] și, respectiv, micșorarea în cazul creșterii cunoscute a concentrației și respectiv:

$$c_0 = c_\Delta \left[\frac{1}{(1/\text{antilog } \Delta E/S) - 1} \right] = c_\Delta \cdot Q_2, \qquad (7)$$

în cazul micșorării cunoscute a concentrației, relații în care:

$$c_\Delta = \frac{V_S\, c_S}{V_0}\ ; \qquad S = \frac{RT}{zF}$$

V_S este volumul soluției standard adăugată,
c_S — concentrația soluției-standard,
V_0 — volumul probei inițiale.

În cazul electrozilor membrane ion-selectivi cu comportare ideală, valorile factorilor Q_1 și, respectiv,

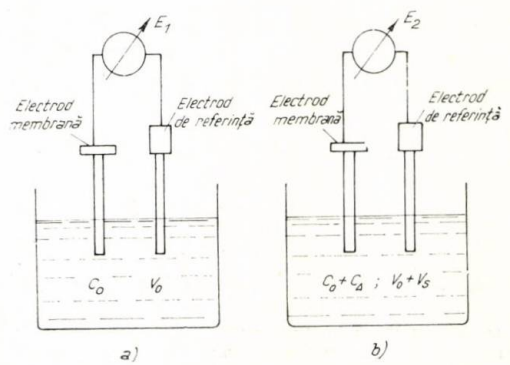


Fig. 4. Metoda adaosului cunoscut: *a*, *b* — schemele celulei de lucru.

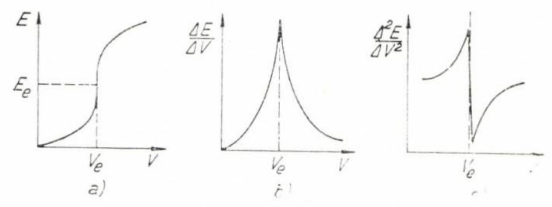


Fig. 5. Curbe de titrare potențiometrică: *a* — curbă integrală; *b* — curbă diferențială de ordinul I; *c* — curbă diferențială de ordinul II.

Q_2 sînt tabelate pentru diferite valori ale lui ΔE. În cazul electrozilor cu comportare neideală, calculul lui Q trebuie să ia în considerare comportarea reală a electrodului.

Pentru determinarea concentrației totale sînt, deci, necesare minimum două măsurători de potențial a electrodului scufundat în probă, precum și cunoașterea răspunsului electrodului față de specia chimică în cauză. Aceste metode sînt singurele care permit determinarea concentrației totale a ionilor.

Titrări potențiometrice

Determinarea concentrației prin această tehnică are la bază operația de titrare efectuată în prezența electrodului respectiv și valorifică volumul de echivalență printr-o metodă care este în funcție de tipul semnalului măsurat: integral (fig. 5.a) sau diferențial de ordinul I (fig. 5b) și, respectiv, de ordinul II (fig. 5c).

După modul de realizare, titrările potențiometrice pot fi manuale (punct cu punct) și automate. Titrările automate pot fi cu înregistrarea curbei de titrare sau pot fi conduse la semnal final prestabilit.

Metodele de determinare prin titrare potențiometrică sînt mai exacte, mai precise și mai selective decît determinările potențiometrice directe. Aceste calități sînt conferite metodei, în primul rînd, de reacția de titrare și, apoi, eliminării incertitudinilor cauzate de necunoașterea coeficienților de activitate și a potențialelor de joncțiune. La aceasta se mai adaugă faptul că nu este necesară o comportare ideală (teoretică) a electrodului, precum și faptul că în acest mod se pot efectua și determinări ale unor specii chimice față de care electrodul nu este selectiv [10].

Analiza și controlul industrial folosind electrozi-membrane ion-selectivi

Unele dintre principiile tehnicilor analitice care folosesc electrozi-membrane ion-selectivi expuse anterior au servit la proiectarea și realizarea unor dispozitive de analiză și control industrial. Astfel dispozitivul [11] din fig. 6, care permite urmărirea concomitentă și continuă a concentrațiilor ionilor *A*, *B* și *C* într-un flux de soluție, este o transpunere a potențiometriei directe-metoda curbei de etalonare — în condițiile unui proces tehnologic.

De exemplu, utilizînd un electrod cian-selectiv în controlul depoluării apelor reziduale cu conținut de cianură (flux *A*), este necesară urmărirea, în același timp, a *p*H-ului soluției (electrod de sticlă) și a potențialului redox al acesteia (electrod de platină). Semnalele furnizate de senzorii respectivi vor acționa prin intermediul unui convertor de semnal dispozitivul de comandă *DC* în vederea adăugării reactivului de tratare (hipoclorit alcalin) (flux *B*). Dispozitivul permite, totodată, înregistrarea nivelului concentrațiilor urmărite.

Pe baza acestui principiu a fost construit un dispozitiv [12] pentru controlul funcționării unei instalații de dedurizare a apei. Se urmărește concomitent *p*H-ul (electrod de sticlă) și duritatea apei (electrod lichid Ca^{2+}, Mg^{2+}-selectiv).

De asemenea, un dispozitiv asemănător [13], utilizînd un electrod S^{2-}-selectiv, un electrod de sticlă de *p*H și un electrod redox a fost realizat pentru

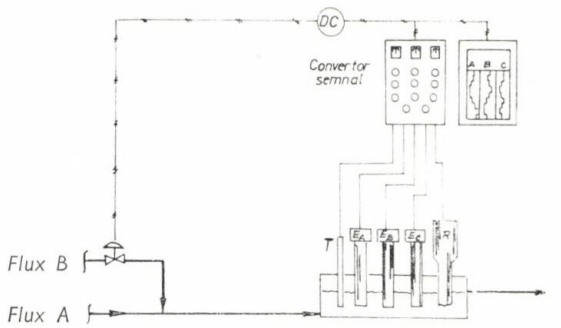


Fig. 6. Dispozitiv de control industrial continuu cu mai mulți electrozi ion-selectivi [11]. E_A, E_B, E_C — electrozi ion-selectivi; *R*-electrod de referință; *T* — compensator de temperatură; *DC* — dispozitiv de comandă.

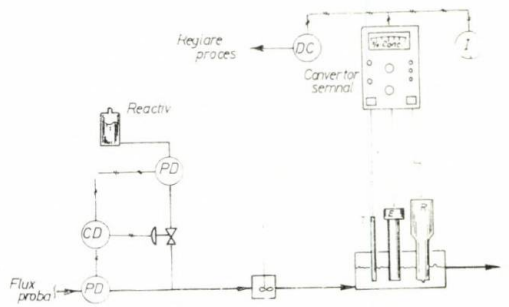


Fig. 7. Dispozitiv de control industrial continuu cu electrod ion-selectiv și cu tratare prealabilă a probei [11]. *E* — electrod ion-selectiv; *R* — electrod de referință; *T* — compensator de temperatură, *DC* — dispozitiv de comandă; *I* — înregistrator; *CD* — control dozare; *PD* — pompă dozatoare.

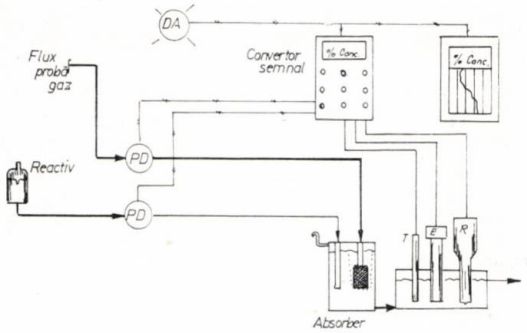


Fig. 8. Dispozitiv de control industrial continuu pentru gaze folosind un electrod ion-selectiv [11] E — electrod ion-selectiv ; R — electrod de referinţă; T — compensator de temperatură; DA — dispozitiv alarmă; PD — pompă dozatoare.

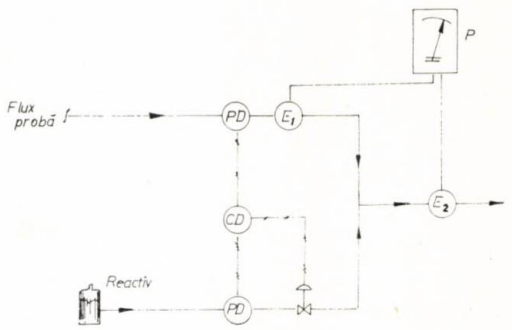


Fig. 9. Dispozitiv de control industrial continuu cu 2 electrozi ion-selectivi (metoda adaosului cunoscut). E_1, E_2 — electrozi-membrane identici; P — potenţiometru; CD — control dozare; PD — pompă dozatoare.

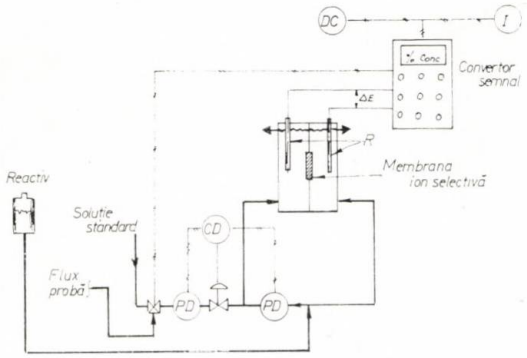


Fig. 10. Dispozitiv de control industrial continuu cu un electrod ion-selectiv (metoda adaosului cunoscut) [11]. R — electrod de referinţă; I — înregistrator; DC — dispozitiv comandă ; CD — control dozare; PD — pompa dozatoare.

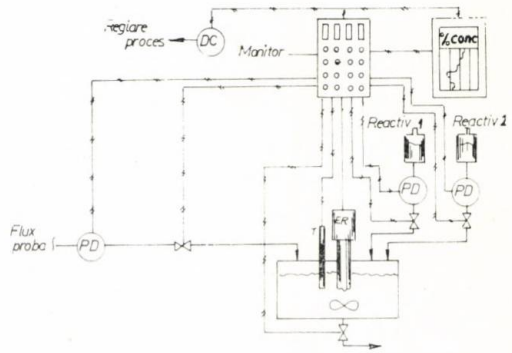


Fig. 11. Dispozitiv de reglare automată industrială discontinuă a concentraţiei unei specii chimice folosind un electrod ion-selectiv (metoda titrării potenţiometrice) [11]. ER — electrod combinat; T — compensator de temperatură; DC — dispozitiv comandă; PD — pompă dozatoare.

controlul continuu al oxidării sulfurii din apele reziduale provenite din industria hîrtiei.

O altă variantă de realizare industrială a potenţiometriei directe, indicată atunci cînd funcţionarea electrodului presupune realizarea unor condiţii în celula de măsură, diferite de cele din fluxul controlat, este cea prezentată în figura 7.

De exemplu, pentru utilizarea electrodului F^--selectiv în controlul fluorinării apei potabile [14, 15] sau a electrodului CN^- — selectiv în controlul cianurii [16] este necesară ajustarea pH-ului probei înainte de măsură. Aceasta se poate realiza prin adăugarea cantităţii necesare de reactiv (NaOH) în proba preluată din flux printr-o derivaţie. Proba astfel tratată şi omogenizată intră în celula de măsură, iar semnalul electrodului reglează adaosul de fluorură, respectiv, de reactiv de tratare în cazul cianurii.

Urmărirea compoziţiei unui flux de gaze poate fi, de asemenea, realizată pe principiul potenţiometriei directe, după cum se vede în figura 8. Curentul de gaz este condus într-un absorber, iar soluţia rezultată este trecută prin celula de măsură. Astfel, se poate determina gradul de poluare a aerului cu gaze nocive: H_2S, HCN, HF etc. Atunci cînd concentraţia acestor gaze nocive depăşeşte nivelul admis, semnalul furnizat de electrod acţionează dispozitivul de alarmă. Un dispozitiv de acest gen a fost realizat pentru controlul poluării aerului cu HF [17].

Posibilitatea transpunerii industriale a tehnicii adaosului cunoscut este ilustrată în figura 9. Diferenţa de potenţial dintre doi electrozi-membrane identici (E_1 şi E_2), plasaţi în fluxul netratat şi, respectiv, în cel tratat, serveşte la calculul concentraţiei probei.

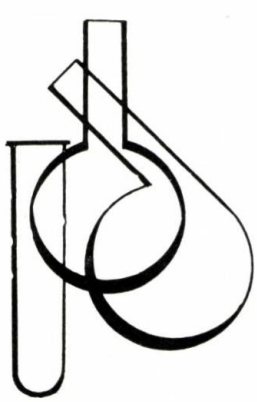
În cazul în care este necesară urmărirea concentraţiei unui ion pentru care nu există un electrod adecvat, se poate proceda utilizînd dispozitivul din figura 10. Acesta este conceput pe principiul potenţiometriei directe — tehnica scăderii cunoscute a concentraţiei. Dacă, de exemplu, este necesară determinarea concentraţiei Al^{3+} pentru care nu există electrod adecvat, aceasta poate fi executată prin intermediul electrodului F^--selectiv [11]. Făcînd să treacă pe una din feţele membranei fluxul de soluţie-standard de fluorură şi pe cealaltă faţă a membranei soluţia de Al^{3+} + fluorură, între cele două feţe ale membranei apare o diferenţă de potenţial din care se determină concentraţia Al^{3+}.

În fine, în figura 11 este prezentată o variantă industrială de titrare potențiometrică [11]. Dispozitivul care funcționează discontinuu este acționat de un monitor care este capabil să regleze cantitățile de probă și titrant (reactiv 1 sau 2), precum și să comande, în urma prelucrării rezultatelor titrării, dispozitivul de reglare (*DC*). De exemplu, un astfel de dispozitiv echipat, cu un electrod de sticlă de *p*H, servește la neutralizarea apelor reziduale prin adaos de acid sau de hidroxid.

Din cele prezentate, rezultă că primele încercări de introducere a electrozilor membrane ion-selectivi în analiza și controlul industrial au fost deja realizate cu succes, devenind astfel o realitate urmărirea continuă și reglarea automată a proceselor industriale prin intermediul acestor dispozitive de măsură și control.

Bibliografie

1. Liteanu, C., Hopîrtean, E. și Mioșcu, M. Studii și cercetări chim. Acad. R.S.R. **18**, 1970, p. 241.
2. Liteanu, C. și Popescu, I. C. Studii și cercetări chim. Acad. R. S. R. **20**, 1972, p. 73.
3. Hopîrtean, E. și Ștefănigă, E. Studii și cercetări chim. Acad. R. S. R., în curs de apariție.
4. de Brouckere, L. Bull. Soc. Chim. Belg., **37**, 1928, p. 103.
5. Malmstadt, H. V. și Winefordner, J. D., Anal. Chim. Achta, **24**, 1961, p. 91.
6. Durst, R. A. și Taylor, J. K., Analyt. Chem., **39**, 1967, p.1374.
7. Durst, R. A. și Taylor, J. K., Analyt. Chem., **39**, 1967, p. 1483.
8. Orion Research Inc., Newsletter, **1**, 1969, p. 5.
9. Orion Research Inc., Newsletter, **1**, 1969, p. 22.
10. Bauman, E. W. Analyt. Chem., **40**, 1968, p. 173.
11. Light, T. S. Ion Selective Electrodes (Editor Durst, R. A.), Nat. Bur. Stand., Spec. Publ. 314, Washington, 1969, p. 349.
12. Oliver, R. T. și Mannion, R. F. 16th National Symposium of ISA, Analysis Instrumentation Division, Pittsburg, Pensilvania 1970.
13. Swartz, J. L. și Light, T. S. TAPPI, **53**, 1970, p. 90.
14. Light, T. S., Pittsburg Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1967.
15. Babcock, R. H. și Johnson, K. A., J. Amer. Water Works Assoc., **60**, 1968, p. 953.
16. Beals, R. L., National Symposium of ISA, Analytical Instrument Division, New Orleans, 1969.
17. Elfers, L. A. și Decker, C. E. Analyt. Chem., **40**, 1968, p. 1658.



Grațiela Stănescu, Aurelia Soare și Gh. Rolea

Determinarea spectrofotometrică în infraroșu a fenolului, în prezența unor hidrocarburi

Literatura de specialitate conține numeroase lucrări privind studii spectroscopice în infraroșu asupra structurii fenolului, intensității benzilor de absorbție, a legăturilor de hidrogen etc., precum și măsurători cantitative cu privire la determinarea concentrației în fenol singur sau în prezența altor substanțe [1—5].

În lucrarea de față se descriu metode spectrofotometrice în infraroșu de stabilire a concentrației în fenol, în limite cuprinse între 1 și 90% fenol, în prezența fracțiunii C_{12} din benzine și în prezența benzenului. Metodele constau în măsurarea benzilor de absorbție de la 695, 1605 și 3620 cm^{-1}, în funcție de natura substanțelor în prezență. Astfel, pentru dozarea fenolului în prezența fracțiunii C_{12} s-au utilizat benzile aromatice de la 695 cm^{-1} și 1605 cm^{-1}, datorite respectiv vibrațiilor legăturii C — H de deformare în afara planului și vibrației C = C de schelet în plan, din fenol [5].

Banda de la 3620 cm^{-1}, datorită vibrației fundamentale a legăturii OH neasociat, din fenolul monomer, a fost utilizată la dozarea acestuia în prezența benzenului.

Măsurătorile au fost efectuate la spectrofotometrul de infraroșu UR_{10}, Zeiss-Yena. S-a lucrat în soluții de concentrație 10% în tetraclorură de carbon, în cuve de grosime 0,04 și 0,006 cm NaCl, în funcție de concentrația fenolului din probe.

Stabilirea concentrației în fenol s-a efectuat pe baza unor curbe de etalonare obținute pe amestecuri de fenol-fracțiune C_{12}, fenol-benzen.

Graficele din figurile 1 și 2 reprezintă curbele de dozare a fenolului în prezența fracțiunii C_{12}, la concentrații cuprinse între 10 și 90% măsurate la 695 și 1605 cm^{-1}, respectiv.

Graficul din figura 3 reprezintă curba de dozare a fenolului în prezența benzenului stabilită la 3620 cm^{-1}, pentru concentrații în fenol cuprinse între 1 și 10%.

În tabelele 1 și 2 sînt înscrise datele de bază obținute la dozarea fenolului în prezența fracțiunii C_{12}, respectiv la 695 și 1605 cm^{-1} și datele prelucrării statistice.

Abaterile standard (σ_x și σ_y) se calculează cu ajutorul expresiilor:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\Sigma X^2}{n} - \overline{X}^2} \qquad \sigma_y = \sqrt{\frac{\Sigma Y^2}{n} - \overline{Y}^2} \qquad [6]$$

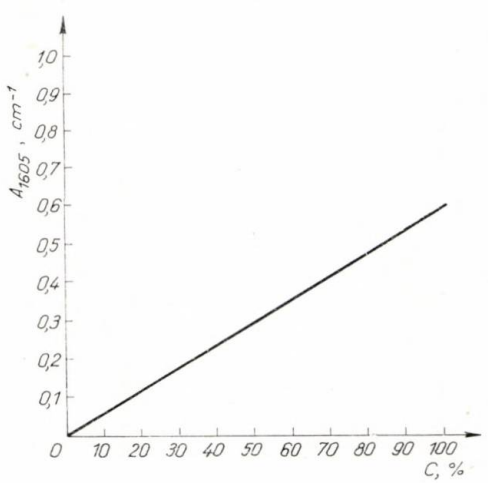


Fig. 1.

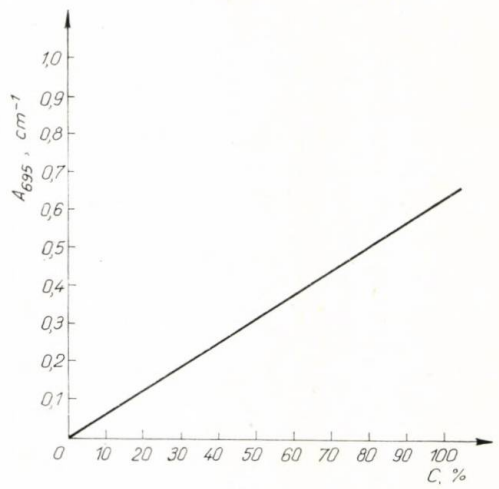


Fig. 2.

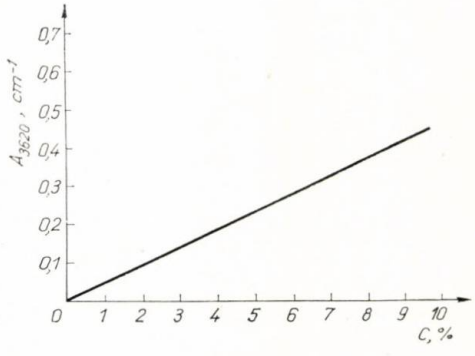


Fig. 3.

Tabela 1

DATELE PRELUCRĂRII STATISTICE LA DETERMINAREA FENOLULUI, PE BANDA DE LA 695 cm^{-1}

Nr. crt.	Fenol, dg		Absorbanța		
	X	X^2	Y	Y^2	XY
1	10	100	0,070	0,0049	0,7000
2	20	400	0,125	0,0156	2,5000
3	30	900	0,190	0,0361	5,7000
4	50	2 500	0,320	0,1024	16,0000
5	80	6 400	0,505	0,2550	40,4000

$\overline{X} = 38$ $\quad \sigma_x = 24{,}82$

$\overline{Y} = 0{,}242$ $\quad \sigma_y = 0{,}156$ $\quad r = 1$

Coeficientul de corelație r se calculează astfel:

$$r = \frac{\sum x_i y_i}{n \sigma_x \sigma_y}$$

Deoarece în ambele cazuri coeficientul de corelație r este egal cu 1 ($r = 1$) înseamnă că există o dependență liniară între cei doi parametri: concentrația în fenol și absorbanța.

Ecuațiile care redau dependența dintre concentrație și absorbanță se obțin printr-o analiză de regresie liniară:

$$x - \overline{X} = r \frac{\sigma_x}{\sigma_y} (y - \overline{Y}) \qquad x = f(y)$$

$$y - \overline{Y} = r \frac{\sigma_y}{\sigma_x} (x - \overline{X}) \qquad y = f(x)$$

Aceste ecuații reprezintă două drepte, care formează între ele un unghi α, în care $tg\alpha = 0$ deoarece dreptele se confundă.

În cazul de față s-au obținut următoarele ecuații:

$$\begin{aligned} x &= 159{,}1 \quad y - 0{,}50 \\ y &= 0{,}0062\, x - 0{,}0064 \end{aligned} \qquad (1)$$

În tabela 2 se dau datele prelucrării statistice la stabilirea concentrației în fenol pe banda de la 1605 cm^{-1}.

Tabela 2

Nr. crt.	Fenol, dg		Absorbanță		
	X	X^2	Y	Y^2	XY
1	20	400	0,120	0,0144	2,400
2	40	1 600	0,235	0,0552	9,400
3	50	2 500	0,295	0,0870	14,750
4	80	6 400	0,470	0,2209	37,600
5	90	8 100	0,530	0,2809	47,700

$\overline{X} = 56$ $\quad \sigma_x = 25{,}76$

$\overline{Y} = 0{,}33$ $\quad \sigma_y = 0{,}151$ $\quad r = 1$

Utilizînd datele din acest tabel se obțin ecuațiile (2)

$$\begin{aligned} x &= 170{,}5y - 0{,}25 \\ &= 0{,}0058x + 0{,}01 \end{aligned} \qquad (2)$$

Datele prelucrării statistice la dozarea fenolului în prezența benzenului, prin măsurarea absorbanței de la 3620 cm^{-1} sînt redate în tabela 3.

Tabela 3

Nr. crt.	Fenol, dg		Absorbanță		
	X	X^2	Y	Y^2	XY
1	10	100	0,0400	0,0016	0,400
2	30	900	0,1350	0,0182	4,050
3	50	2 500	0,2300	0,0529	11,500
4	70	4 900	0,3250	0,1056	22,750
5	90	8 100	0,4170	0,1739	37,530

$\overline{X} = 50$ $\quad \sigma_x = 28{,}28$

$\overline{Y} = 0{,}2294$ $\quad \sigma_y = 0{,}133$ $\quad r = 1$

Ecuațiile corespunzătoare sînt:

$$\begin{aligned} x &= 212{,}6y + 1{,}23 \\ y &= 0{,}0047x - 0{,}0056 \end{aligned} \qquad (3)$$

Modul de lucru

Pentru stabilirea curbelor de etalonare s-au măsurat absorbanțele unor amestecuri de fenol-fracțiune C_{12} și fenol-benzen, în concentrații de 1—10% fenol și 10—100% fenol.

Se cîntărește la balanța analitică 1 g amestec, se aduce la balon cotat de 10 cm^3 cu tetraclorură de carbon p.a. Soluția obținută se introduce în cuva de 0,040 cm KBr sau 0,006 cm NaCl în funcție de concentrația în fenol și se înregistrează respectiv intervalele spectrale 650—800 cm^{-1}; 1500—1700 cm^{-1} pentru dozarea fenolului în prezența fracțiunii C_{12} și 3500—3700 cm^{-1} pentru dozarea fenolului în prezența benzenului.

Valorile absorbanțelor măsurate respectiv la 695, 1605 și 3620 cm^{-1} prin metoda liniei de bază se înscriu pe grafic, funcție de concentrația în fenol. Se obțin astfel curbele de etalonare din figurile 1, 2, 3. Pentru determinarea conținutului în fenol din probe se procedează în mod analog lucrînd pe 1 g material.

Valoarea absorbanței citită pe curbă corespunzătoare duce la obținerea directă a concentrației procentuale în fenol.

Concluzii

S-au pus la punct metode de dozare a fenolului în prezența fracțiunii C_{12} și a benzenului, constînd în stabilirea unor curbe etalon bazate pe măsurători de absorbții la 695, 1605 și 3620 cm^{-1}.

Datele prelucrării statistice au condus la obținerea ecuațiilor corespunzătoare celor trei grafice.

Bibliografie

1. Stone, P. J. și Thompson, H. W., Spectrochimica Acta, **10**, 1957, p. 17.
2. Barrow, G. M., J. Phys. Chem., **59**, 1955, p. 1 129.
3. Goddu, R. F., Anal. Chem., **30**, nr. 12, 1958, p. 2 009.
4. Moseley, H. E. și Jochson, M. T., Appl. Spectroscopy, **15**, nr.6, 1961, p. 184.
5. Bellamy, L. J., The Infrared Spectra of Molecules, Methuen & Co.LTD-London; John Wiley Sones, Inc. New York, 1956.
6. Batuner, L. M. și Pozin, M. E., Metode matematice în tehnică București, Ed. tehnică, 1956.

✧ ✧ ✧ ✧ ✧

* * * CRONICĂ * * *

SIMPOZIONUL „POPULAȚIA – RESURSELE NATURALE ȘI MEDIUL ÎNCONJURĂTOR"

În cadrul programului activității inițiate pe plan național pentru întîmpinarea ANULUI MONDIAL AL POPULAȚIEI 1974 și a CONFERINȚEI MONDIALE A POPULAȚIEI, care va avea loc la București în august 1974, Comisia națională de demografie și Consiliul național pentru protecția mediului înconjurător, în colaborare cu Academia Republicii Socialiste România, Academia de Științe Sociale și Politice, Ministerul Sănătății, Ministerul Muncii, Consiliul Național al Apelor și Ministerul Învățămîntului au organizat la orașul Cluj, în zilele de 4—5 aprilie 1974, un simpozion cu tema „Populația, resursele naturale și mediul înconjurător".

Lucrările simpozionului s-au desfășurat sub formă de comunicări, dezbateri și discuții axate pe următoarea problematică:

I. Populația și mediul înconjurător
II. Populația și resursele naturale
III. Resursele naturale și mediul înconjurător
IV. Populația și sistematizarea

Prima temă abordată, cît și prin participarea deosebit de valoroasă (134 lucrări), lucrările simpozionului au prilejuit o importantă confruntare de idei în legătură cu relațiile dintre populație și mediul înconjurător, între oameni de diferite specialități, demografi, sociologi, medici, arhitecți, economiști și ingineri din diferite ramuri industriale.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de tov. Florin Iorgulescu, președintele Comitetului de organizare și președintele Consiliului Național al Apelor. Au luat apoi cuvîntul tov. Ștefan Mocuța prim secretar al P.C.R. al jud. Cluj, acad. prof. Raluca Repan din partea Academiei R.S.R. și a Academiei de Științe Sociale și Politice, ing. Dijmarescu din partea Ministerului Sănătății, prof. dr. ing. Ștefan Pascu, rectorul universității Babeș-Bolyai din Cluj din partea Ministerului Învățămîntului și ing. Nicolau Matei din partea Consiliului național pentru protecția mediului înconjurător și a Comisiei naționale de demografie.

Cu ocazia acestei manifestări au fost prezentate din partea Ministerului Industriei Chimice și a unităților sale un număr de 7 lucrări, și anume:

„Preocupările Ministerului Industriei Chimice pentru protecția mediului înconjurător" — autor ing. Bujor Roșca, directorul Direcției tehnice din minister.

„Cercetări originale în R.S.R. pentru protecția apelor în legătură cu evacuările de ape reziduale din industria chimică" — autor Arie Zlota de la Institutul de cercetări ICECHIM.

„Crearea unor localități noi în jurul marilor unități ale industriei chimice" — autor ing. Petre Bunea, director general al Combinatului petrochimic Borzești.

„Criterii de amplasare a noilor unități ale Ministerului Industriei Chimice" — autor arh. M. Stoicescu din Direcția de investiții a ministerului.

„Determinarea bariului în gazele de eșapare" — autori D. Tolan, G. Kalmuțchi și G. Popa, de la Institutul de cercetări și proiectări tehnologice pentru rafinării și instalații petrochimice.

„Cercetări privind reducerea emisiilor de fum din gazele de evacuare ale motoarelor Diesel" — autori, chimist Gh. Iordache, biolog T. Beșchea, ing. D. Popa și ing. A. C. Victor de la Institutul de cercetări și proiectări tehnologice pentru rafinării și instalații petrochimice.

„Protecția apelor prin epurare avansată a efluenților din rafinăriile de petrol" — autori, ing. I. V. Pop, biolog I.S. Ionescu-Homoriceanu, ing. S. Vîlcu, de la Institutul de cercetări și proiectări tehnologice pentru rafinării și instalații petrochimice.

În marea lor majoritate, comunicările au prezentat rezultatele unor cercetări privind relațiile care pot exista între populație, resurse naturale și mediu înconjurător și necesitatea găsirii posibilităților de îmbunătățire a parametrilor care determină optimizarea acestor relații, conjugate cu nevoile și exigențele societății. Creșterea explozivă a populației și a industriei este însoțită de o enormă exploatare a resurselor naturale și, din aceasta, de o modificare de fond a mediului natural.

Introducerea în circuitul agricol a vastelor întinderi de teren (11% din suprafața terestră), utilizarea ca pășuni a altora (circa 17%), defrișarea pădurilor, construirea de baraje și canale, fertilizarea solurilor, irigațiile, eroziunea solului, exploatarea minereurilor și încă alte multe activități umane sînt toți atîția factori care contribuie la modificări profunde a structurii și funcțiunii componenței vii a mediului natural, a biosferei.

Biosfera se caracterizează, în general, printr-o mare stabilitate, față de influențele exterioare, ceea ce se reflectă în faptul că ea este dotată cu o mare plasticitate structurală, din care cauză poate să suporte modificări profunde, fără ca procesele esențiale să înceteze. Această plasticitate constituie un avantaj important pentru om, căci ea îi permite, în mare măsură, să transforme biosfera și să exploateze unele din elementele sale, după nevoi, fără să-i deranjeze componentele structurale. Totodată, însă, transformările nu pot să depășească anumite limite (care depind de modul de intervenție și de tipul sistemului ecologic), fără să se amenințe echilibrul dinamic al biosferei. În vaste regiuni ale lumii aceste limite au fost deja depășite, ceea ce a avut ca efect deteriorarea unei părți importante a biosferei: epuizarea solului și a resurselor de apă dulce, dispariția a numeroase specii vegetale și animale, și altele.

Omul și societatea fac parte integrantă din biosferă și depind nemijlocit de resursele acesteia. Protecția biosferei este, așadar, de o importanță capitală pentru omenire ea constînd, în special, din conservarea sau refacerea echilibrului dinamic și, deci, dezvoltarea unor tehnici care să permită utilizarea rațională a resurselor.

Recomandările și soluțiile în acest sens trebuie să se bazeze, înainte de toate, pe cunoașterea profundă a genezei și structurii biosferei, a elementelor sale constructive și a mecanismelor sale de funcționare.

Protecția biosferei nu înseamnă, cu orice preț și oriunde, conservarea ecosistemelor naturale în starea lor primitivă. În stadiul actual de evoluție al omenirii nu este de conceput o natură originală, intactă; nici chiar în regiunile cele mai slab populate. Psihic chiar, omul respinge să trăiască timp îndelungat într-o natură complet sălbatică. Confortul, societatea și civilizația i-au devenit o a doua natură de care se simte strîns legat. Nevoile sale vitale și economice, generate de stilul modern de viață, îl obligă să facă uz de resursele biosferei. Viața colectivă îl obligă, totodată, să transforme radical sisteme ecologice naturale și să creeze sisteme sociale puternice: ogoare, complexe industrial-urbane, sisteme de transport etc., care pot avea influențe nefavorabile asupra echilibrului naturii. Cum omenirea nu se poate dispensa de agricultură, de sisteme urbane, de căi de comunicație, de industrie, trebuie, deci, găsite metode prin care sistemele social-umane (artificiale) să se încadreze și să se armonizeze cu sistemele și legile ecologice naturale.

Abordînd aspectul conceptual al problemelor, diverși specialiști au considerat ca o necesitate de actualitate, trecerea de la definirea de protecție a mediului, la noțiunea de promovare, ameliorare și protecție a biosferei, respectiv de la aspectul limitativ al combaterii unor factori negativi, care influențează ecosistemele la organizarea unor programe și acțiuni active de promovare a unui mediu ambiant embiotic.

Pentru promovarea, ameliorarea și protecția mediului înconjurător au fost propuse de către specialiști un mare număr de soluții, acțiuni și programe, din care enumerăm cîteva din cele cu caracter general:

— Constituirea unei materii de învățămînt tratată gradat, pentru nivelele de școală elementară, liceu și învățămînt universitar, care să trateze ecologia umană, legile ecosistemului și care să formeze deprinderi începînd cu cea mai receptivă parte din populație — copiii.

— Înființarea unui centru post-universitar, care să formeze pe mari grupe de domenii (inginerie, medicină, economie, cadre didactice de toate gradele etc.), cadre de specialitate în domeniul protecției mediului.

— Crearea unui sistem informațional național și internațional după medelul sistemului informațional meteorologic,

pentru permanenta supraveghere a modificării parametrilor, care influențează decisiv ecosistemele în scopul luării unor decizii eficiente și operative.

— Stabilirea unor norme maxime pentru toate tipurile de noxe pe baza relației doză noxă — răspuns pentru fiecare poluant și pentru diverse grupe de populație expusă.

— Editarea unei reviste specializate a organismului național, care să conțină articole, cercetări și documentații privitoare la protecția mediului.

★

AL TREILEA SIMPOZION PE TEMA „SCHIMBUL IONIC" ÎN CHIMIE

Între 28 și 31 mai 1974 a avut loc în stațiunea Balatonfüred, pe malul lacului Balaton, cel de al treilea simpozion pe tema schimb ionic.

Simpozionul a fost organizat de Societatea Ungară de Chimie în colaborare cu Comitetele locale din Vesprém și Pécs ale Academiei Ungare de Științe.

Lucrările simpozionului au avut loc la hotelul Marina și s-au bucurat de prezența unui mare număr de participanți din 22 de țări.

Datorită marelui număr de comunicări, lucrările s-au desfășurat pe patru secții, cuprinzînd atît aspectele teoretice, cît și aplicațiile practice ale schimbului ionic. Au fost, de asemenea, prezentate o serie de conferințe plenare dintre care se menționează: „Progrese recente în domeniul schimbătorilor anorganici sintetici avînd o structură stratificată fibroasă" prezentată de G. Alberti (Italia); „Fenomenul de osmoză" prezentată de G. Dickel (R.F.G.); „Coloane de mare eficiență în cromatografia de schimb ionic" prezentată de J.F.K. Huber (Olanda); „Echilibrul chimic în cromatografia de schimb ionic" prezentată de J. Inczédy (Ungaria); „Schimb ionic, schimb izotopic și separări de izotopi" „prezentată de H. Kakihana (Japonia); „Procese de schimb ionic în hidrometalurgie" prezentată de B. N. Laskorin (U.R.S.S.); „Folosirea schimbătorilor de ioni lichizi în extracția cromatografică" prezentată de G. Werner (R.D.G.).

Din România au participat trei delegați și au fost prezentate două lucrări: „Recuperarea uraniului din apele de mină" autori B. David, S. Tătaru și V. Văcariu și „Separarea U(VI) de Th(IV) prin extracție cromatografică" autori G. E. Baiulescu și V. Văcariu.

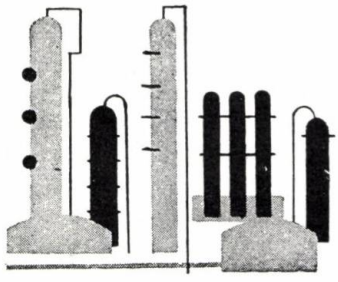
În cadrul simpozionului a fost organizată și o expoziție cu aparatură de laborator și cu diverse materiale folosite în cromatografie.

Organizatorii simpozionului au oferit participanților un cocteil și o excursie în jurul lacului Balaton, urmată de un banchet.

Trebuie remarcat modul deosebit de organizare al simpozionului cît și perfecta ordine de desfășurare a lucrărilor.

Lucrările simpozionului urmează a fi publicate în decursul acestui an în revista Journal of Chromatography.

G. E. BAIULESCU



BREVETE

BREVET NR. 56150

Dosar 61796
Data înregistrării: 09.12.1969
Data publicării: 02.11.1970
Autori:
ing. Teodor Wexler
chim. Dan Cornilescu
ing. Ştefan Manea
ing. Victor Mitrofanovici
Titular: Uzina de medicamente-Bucureşti

(51) Int. Cl: H01b 3/44
C07c 51/52
(52) Cl: 21c, 2/14
21c, 2/34
12, 0, 11
(53) C.Z.U. 667.7; 547.2/6

PROCEDEU DE OBŢINERE A UMPLUTURILOR ACTIVE PENTRU POLICLORURĂ DE VINIL

Prezenta invenţie se referă la un procedeu de obţinere a umpluturilor active pentru policlorură de vinil. Umpluturile obţinute prin acest procedeu au avantajul că păstrează constante caracteristicile electrice ale amestecurilor de policlorură de vinil în care sînt înglobate (rezistivitatea de volum, tangenta unghiurilor de pierdere dielectrică).

Procedeul de obţinere a umpluturilor active pentru policlorură de vinil este caracterizat prin aceea că materialele de umplutură pe bază de diverse minereuri naturale, ca, de exemplu silicaţi, carbonaţi şi sulfaţi, în stare de granulare adecvată sînt acoperite cu săruri bibazice de plumb, obţinute printr-un procedeu cunoscut, prin precipitarea sărurilor bibazice de plumb respective direct pe particulele de material de umplutură inert, aflat în stare de suspensie apoasă.

BREVET NR. 55946

Dosar nr. 65741
Autori:
ing. Constantin Cămărăşu
ing. Constantin Guran
Titular: Fabrica de medicamente „TERAPIA", Cluj

(51) Int. cl.: C 07c 89/00
(52) Cl.: 12 q, 32/21
(53) C.Z.U.: 547435

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA CLORHIDRAŢILOR CLORURILOR DE AMINOALCOOLI SIMPLI SAU N-SUBSTITUIŢI

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a clorhidraţilor clorurilor de aminoalcooli simpli sau N-substituiţi prin tratare cu acid clorhidric şi clorurare cu clorură de tionil.

Conform invenţiei, soluţiile de acid clorhidric şi aminoalcooli se folosesc la temperaturi cuprinse între 30—40°C, apa îndepărtîndu-se azeotropic cu toluen, concomitent cu formarea clorhidratului aminoalcoolului respectiv, utilizînd pentru clorurare un exces de clorură de tionil de circa 1,15—1,25 moli pentru un mol de aminoalcool.

Avantajele aduse prin aplicarea invenţiei: economisirea unei cantităţi apreciabile de clorură de tionil, folosirea aminoalcoolilor cu orice conţinut de apă, evitarea unor tehnologii greoaie şi obţinerea unor produşi cu un conţinut de circa 99% şi cu randamente de peste 95%.

BREVET NR. 54192

Dosar nr. 57658
Autori:
prof. dr. farm. Iosif Selmiciu
farm. Emanoil Grigorescu, Iaşi
ing. Filip Bucur, Bucureşti
ing. Georgeta Rusu
chim. Tatiana Sauciuc
chim. Mircea Dumitrache, Iaşi
med. vet. Petre Ghimpu, Bucureşti
Titular: Institutul de cercetări chimico-farmaceutic-Bucureşti

(51) C.I.B.: C 07 d, 51/04
(52) Cl.: 12 p, 6
(53) C.Z.U.: 547.861.3

PREPARAT CU ACTIVITATE ANTIHELMINTICĂ

Invenţa se referă la obţinerea unui preparat cu activitate antihelmintică, avînd activitate terapeutică in vitro şi in vivo.

Preparatul realizat conform invenţiei este nehigroscopic, uşor solubil şi se obţine prin amestecarea a 23,4% piperazină cu 75% acid epsilon-aminohexanoic, la acest amestec adăugîndu-se 55% alcool etilic de concentraţie 96% şi 2,6% acid citric.

Invenţia prezintă avantaje prin aceea că prin asocierea piperazinei cu un acid fiziologic activ se obţine un preparat cu activitate antihelmintică in vitro şi in vivo şi cu toleranţă bună faţă de animalele de experienţă.

BREVET NR. 56299

Dosar nr. 64111
Autori: farm. Victor Puşcaşu
Ion Mirea
ing. Gheorghe Lungu
ing. Arghiris Belţoş
Titular: Uzina de medicamente-Bucureşti

(51) Int. cl.: C 07 d 5/12
(52) Cl.: 12 0, 21;
30h, 2/20
(53) C.Z.U.: 5474666

PROCEDEU DE PREPARARE A ACIDULUI ASCORBIC

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a acidului ascorbic prin reacţia de enolizare-lactonizare a acidului diaceton-2-ceto-1 gulonic folosind drept catalizator acid clorhidric concentrat, circa 0,1 g la 100 g acid diaceton-2 ceto-1-gulonic, care se diluează la 21 – 23% prin adăugarea de soluţii mumă de la a doua concentrare a acidului ascorbic, iar apoi acidul clorhidric, precum şi urmele de cationi, se elimină cu ajutorul schimbătorilor de ioni şi anume prin trecerea soluţiei rezultate din sinteză printr-o coloană cu un anionit slab bazic.

Avantajele procedeului conform invenţiei sînt următoarele: se recuperează circa 0,7 kg acetonă/kg acid ascorbic, lipsită de aciditate, se evită solvenţii, pierderile de acid ascorbic şi produşii secundari, se obţine un acid ascorbic de puritate mare.

BREVET NR. 55389

Dosar nr. 64646
Inventator:
farm. Jana-Sofia Hociung
Titular: Întreprinderea „BIOFORM" Bucureşti

(51) Int. cl.: A 61 k 19/00
A 61 k 25/00
(52) Cl.: 30 h, 2/03
(53) C.Z.U.: 615815

PROCEDEU PENTRU EXTRACŢIA ACIDULUI ARISTOLOCHIC I

Invenţia se referă la un procedeu pentru extracţia acidului aristolochic I (acid 3,4-metilendioxi, 8-metoxi, 10-nitro, fenantren, 1-carboxilic) din seminţele plantei *Aristolochia clematitis* L. prin acidularea acestora cu acid sulfuric 0,5%, urmată de o degresare cu eter de petrol şi extracţie cu diclormetan, dicloretan sau cloroform, după care din extractul filtrat se separă direct acidul aristolochic I, care se purifică prin recristalizare din dimetilformamidă şi apoi din dimetilformamidă/etanol (3:5) sau prin dizolvări în dimetilformamidă şi precipitări cu apă şi prin recristalizări finale din amestec de dimetilformamidă/etanol.

Faţă de alte procedee, invenţia prezintă avantajul folosirii seminţelor în fază industrială, fără a distruge planta, permiţînd o recoltare mai rapidă şi mai uşoară. Procedeul conform invenţiei foloseşte solvenţi halogenaţi selectivi şi care conduc la produşi cu grad avansat de puritate, obţinîndu-se acid aristolochic I cu înaltă valoare terapeutică utilizat cu succes ca inhibitor tumoral şi stimulator al fagocitozei în tratamentul ulceraţiilor cronice ale ţesuturilor.

BREVET NR. 54877

Dosar nr. 65042 (51) C.I.B.: A61k, 9/06
Data înregistrării: 20.11.1970 (52) Cl: 30h, 9/04
Inventatori: (53) C.Z.U.: 616.31
ing. Loty Zilberman 616-08
ing. Ioan Nistor
chim. Ioan Pop
ing. Constantin Filipovici
ing. Rodica Angela Koropitzer
farm. Ion Cruceanu
Titular: Fabrica de antibiotice-Iași

UNGUENT OFTALMIC

Invenția de față se referă la un unguent oftalmic cu un spectru larg de acțiune aplicabil în infecțiile produse de germeni rezistenți la cele mai multe antibiotice.

Unguentul oftalmic obținut conform invenției lărgește gama produselor destinate terapiei oftalmice, fără efecte secundare, fiind un produs cu activitate superioară prin aceea că folosește ca principiu activ sulfatul de kanamicină.

BREVET NR. 52806

Dosar nr. 59807 Int. cl.: C 07c, 69180
Data înregistrării: 23.04.1969 Cl.: 120, 14
Data publicării: 30.03.1973 C.Z.U.: 667.7 547.216
Autor: ing. Avram Mangiuca
Titular: Fabrica de produse chimice „Solventul" Timișoara

PROCEDEU DE OBȚINERE A DIBUTILFTALATULUI

Invenția se referă la un procedeu de obținere a dibutilftalatului prin reacția de esterificare catalitică a anhidridei ftalice cu butanol, cu o viteză de reacție mărită.

Procedeul cunoscut, folosește un exces de butanol de 5—30%, datorită căruia, chiar din faza inițială a reacției, temperatura optimă de 135—140°C, se atinge în timp de 3—5 ore de la pornirea esterificării.

Procedeul descris în brevet elimină acest dezavantaj, deoarece efectuează esterificarea în prima fază cu un exces de 20% anhidridă ftalică față de butanol, în prezență de 0,4—0,5% moli acid sulfuric față de anhidrida ftalică. În acest fel temperatura optimă de 140°C, se realizează de la începutul reacției.

Aplicarea acestui procedeu prezintă avantajul că micșorează durata fazei de esterificare, crescînd în acest mod productivitatea instalației.

BREVET NR. 51753

Dosar 54014 (51) C.I.B: C07d, 33/34
(52) Cl.: 12q, 1
Autori: chim. Cecilia Anghel 12q, 13
prof. chim. Alexandru Silberg (53) C.Z.U.: 546171, 5
Titular: Fabrica de medicamente „Sintofarm" București

HIDRAZIDĂ CU ACȚIUNE ANTIMICOTINICĂ ȘI PROCEDEU PENTRU PREPARARE

Invenția se referă la o nouă hidrazidă cu acțiune antimicotică 2-metil-6-hidroxi-4-hidroxidochinoleina și la un procedeu pentru preparare.

Invenția de față lărgește gama substanțelor cu acțiune antimicotică și se referă la o nouă substanță, 2-metil-6-hidroxi-4-hidrazidochinoleină, care se obține pornind de la acid 2-metil-4-carboxi-6-hidroxichinoleinic, care se tratează cu clorură de tinoil în mediu de benzen, clorhidratul brut al clorurii acidului 2-metil-6-hidroxi-4-carboxichinoleinic transformîndu-se în ester prin tratarea cu alcool etilic, iar esterul după neutralizare și extracție cu eter se condensează în hidrat de hidrazină.

Invenția prezintă avantaje prin faptul că se obține un produs nou cu un spectru larg de acțiune „in vitro" asupra „Candida Albicus".

RECENZII

Manualul inginerului chimist. Vol. I şi II Editura tehnică, Bucureşti, (1972—1973)

După douăzeci de ani a reapărut manualul inginerului chimist; prima formă (vol. I, II) apărută în 1951 a fost alcătuită de regretatul prof. C.D. Neniţescu şi ing. Viorica Ioan. Actuala ediţie este coordonată de prof. D. Săndulescu şi alcătuită de un colectiv de autori: ing. A. Haneş, M. Keul, ing. E. Meroiu, ing. M. Zaharia, dr. ing. R. Bălăceanu, ing. A. Joloncovschi, dr. ing.C. Sfinţescu, dr. ing. F. Badea, dr. ing. F. Cuiban.

Prin materialul conţinut lucrarea oferă tuturor specialiştilor din domeniul chimiei (cercetare, tehnologie, proiectare, studenţi) o serie de date fizico-chimice, tehnice şi constante necesare în activitatea obişnuită sau de informare generală, date care evită consultarea tratatelor şi a unei literaturi originale greu de obţinut.

Cu drept cuvînt subliniază autorii în prefaţă, importanţa cunoaşterii cît mai exacte a valorilor constantelor pentru economia proiectării şi conducerea raţională a unor instalaţii industriale. Poate, dacă ne este permis să remarcăm, autorii nu prezintă în mod evident această importanţă printr-un număr mai mare de exemple în capitolele 4, 5, 6, 7, 8 ale volumelor apărute. În general autorii urmează structura vechii ediţii, poate mai corect, au acelaşi scop nemărturisit de alcătuire a unei culegeri de date necesare în primul rînd inginerului şi chimistului de laborator, conform celor ce rezultă din examinarea primelor două volume.

În primul volum manualul conţine un capitol de termenologie şi simboluri pe care-l considerăm potrivit stadiului actual al literaturii noastre chimice unde se observă de multe ori greşeli şi în cel mai bun caz, neuniformitate. În capitolul 2, manualul prezintă o serie de tabele matematice uzuale, necesare în foarte multe calcule inginereşti şi de instruire a studenţilor. Remarcăm tabelele şi exemplele aferente statisticii matematicii aplicate în chimie; poate că ar fi necesară o editare a unei lucrări speciale mai cuprinzătoare în acest domeniu, neglijat în literatura noastră. Autorii se limitează la cîteva tabele matematice şi la definirea unor funcţii speciale, nu prezintă tabele cu funcţiile Bessel, tabele cu funcţiile integrale utilizate în chimie cuantică, în general funcţiile fizicei matematice, atît de necesare astăzi în pregătirea studenţilor, în lucrările de cercetare şi în calculele avansate de inginerie chimică. Probabil că autorii au plecat de la ideea că numărul celor care folosesc astăzi aceste funcţii este redus, dar nu trebuia să se uite că o lucrare de tipul manualul inginerului chimist constituie şi un mod de informare la zi a inginerilor şi chimiştilor, cărora trebuie să li se pună la dispoziţie măcar prima luare de contact cu cele mai noi metode de calcul şi datele de bază ale acestor calcule.

În capitolul 3 sînt prezentate mărimile fizice şi chimice, unităţile de măsură legiferate, dar şi tabele de conversie ale unităţilor de măsură tolerate, uzuale şi străine, care desigur că reprezintă un ajutor important pentru inginerii proiectanţi de instalaţii şi cercetare. Remarcăm tabelul aproape complet al grupurilor adimensionale. Capitolul 4 conţine constantele fizico-chimice şi cîteva date generale geografice, geofizice şi astronomice. Autorii tabelează constantele principale în clasificarea constantă definită, fundamentale, derivate şi generale cu valorile recente (1972), constantele fizico-chimice ale electronului solvatat.

Capitolul conţine tabelele generale ale particulelor elementare; observăm că autorii adoptă teoria quarkurilor pentru interpretarea proprietăţilor particulelor elementare.

Deosebit de bogat în date importante pentru lucrările experimentale de chimie este capitolul 5; remarcăm tabelele de corecţii termometrice, barometrice, gravimetrice, volumetrice, scara de *p*H, sitele de sortare standard, tabelele cu solvenţi, plăci şi hîrtii de filtrare, gelurile pentru filtrări moleculare, date pentru construcţia instalaţiilor de încălzire şi răcire, termostatare, agenţii frigorifice, domenii de vid, date pentru instalaţii de vid de laborator, fracţionare, uscare, reactivi chimici pentru absorbţia gazelor şi diferite „Sfaturi şi reţete practice de laborator".

Capitolul 6 conţine date fizico-chimice referitoare la elementele chimice, sistemul periodic în diferite forme, electronegativităţile elementelor, radioactivitatea, izotopi, spini şi momente nucleare, date de fluorescenţă de rezonanţă nucleară (efect Mössbauer), secţiunile eficace pentru interacţiunea cu neutroni termici.

Capitolul 7 conţine o serie de indicaţii referitoare la nomenclatura în chimia anorganică, de multe ori neutilizată în tabelele cu substanţe, proprietăţile fizice ale izotopilor hidrogenului şi combinaţiilor lor, proprietăţile fizice şi chimice ale combinaţiilor anorganice, combinaţiile gazelor rare, mineralele importante.

Remarcăm că în tabele au fost incluse o serie de combinaţii organo-metalice, atît de importante în noile tehnologii şi sinteze de laborator.

În volumul II (cap. 8) sînt prezentate proprietăţile combinaţiilor organice; o succintă expunere a regulilor de nomenclatură, o scurtă dar suficient de completă discuţie a nomenclaturii în stereochimie, date informative a noilor notaţii lineare şi tabele de corespondenţă, tabele cu numărul de izomeri pentru alcani şi alcanoli. Tabelul cu substanţe organice conţine proprietăţile a peste 8000 substanţe în ordinea alfabetică a unei nomenclaturi obişnuite neraţionale; un index de formule permite o orientare rapidă în tabelul cu proprietăţi. Valoroase pentru cercetare ni se par şi tabelele cu punctele de topire şi fierbere.

Capitolul se încheie cu o scurtă, dar cuprinzătoare prezentare a compoziţiei şi valorii alimentelor, vitamine şi hormoni, precum şi cu un tabel de echivalentul chimic al denumirii comerciale a unor substanţe organice de interes farmaceutic.

Lucrarea (vol. I şi II) cuprinde 2650 pagini. Materialul prezentat este conform unor tabele recente în cea mai mare parte. Erorile apărute în tabele, inversările de date, unele ecuaţii greşit tipărite, fără a fi numeroase, sînt totuşi nedorite într-o lucrare de asemenea importanţă. Soluţia constă nu numai într-o revedere atentă a datelor la apariţia unei noi ediţii, sperăm că nu peste 20 ani, deoarece volumele Manualului inginerului chimist sînt în cea mai mare parte epuizate; după părerea noastră credem că este necesar ca Ed. Tehnică să colaboreze cu un colectiv permanent de elaborare, corectare şi aducere la zi a datelor atît de importante în dezvoltarea industriei noastre chimice. Numai în acest mod, aplicat de altfel de editurile străine specializate în asemenea culegeri de tabele, se poate asigura o apariţie corectă şi la zi a acestor manuale.

Trebuie să remarcăm că volumele apărute prin conţinutul bogat în date aduce un suport preţios cercetării, proiectării şi activităţii obişnuite din întreprinderile industriei chimice şi corelate, dar în acelaş timp ridică şi întrebarea dacă singurul volum prevăzut (III) poate cuprinde materialul propus de autori în continuare şi anume:

date tehnice, date termodinamice, constante şi date electrochimice şi cinetica chimică şi datele de structură moleculară.

Acad. prof. dr. CORIOLAN DRĂGULESCU şi dr. ing. EMIL PETROVICI **Introducere în chimia anorganică modernă** Editura Facla, Timişoara, 1973, 525 pagini.

Noţiunea de modern are în chimie o semnificaţie chiar mai profundă decît în accepţiunea curentă, reflectînd procesul înnoitor ce se face tot mai intens simţit în această ramură de ştiinţă. Nu este vorba de căutarea unor modernisme artificiale, improprii oricărei ştiinţe, ci de o evoluţie firească, cristalizată în timp, care impune la un moment dat o reconsiderare a materialului acumulat printr-o optică cu totul nouă.

Este un fapt bine cunoscut că dezvoltarea chimiei s-a făcut pînă nu de mult pe baze pur empirice. Unele descoperiri spectaculoase, realizate în anumite etape, s-au datorat ingeniozităţii unor cercetători şi nu rareori intervenţiei factorului întîmplare. Lipsa unui fundament teoretic, a unor principii generale călăuzitoare s-a resimţit tot mai acut în noianul cunoştinţelor acumulate, punînd în greu impas încercările de sistematizare a materialului existent şi de prevedere a fenomenelor noi.

Marile descoperiri privind structura intimă a materiei care au revoluţionat fizica la începutul acestui secol, s-au răsfrînt şi în modul de gîndire şi interpretare a fenomenelor chimice. S-a impus cu claritate ideea că proprietăţile substanţelor sînt în relaţie directă cu structura lor electronică. Este momentul cînd chimia păşeşte în etapa elaborării principiilor sale teoretice, a bazei ştiinţifice fără de

care evoluția sa ulterioară nu mai era posibilă.

Teoria electronică și aplicarea mecanicii cuantice la studiul atomilor și moleculelor au schimbat radical modul de tratare a problemelor în chimie. Ultimile decenii au marcat progrese însemnate în această direcție. Nu mai pare deloc avîntată părerea că la ora actuală chimia dispune de o metodă riguros științifică, capabilă să rezolve aspectele sale cele mai complexe. Ecuația lui Schrödinger, legea fundamentală care guvernează microcosmosul, se aplică la toate sistemele. Limitele care mai există sînt legate doar de tehnica de calcul insuficient evoluată.

Lucrarea **„Introducere în chimia anorganică modernă" a acad. Coriolan Drăgulescu și dr. ing. Emil Petrovici** materializează tendințele cele mai noi în abordarea chimiei.

Se dezvoltă curajos și creator ideea că proprietățile și reactivitatea elementelor și a compușilor corespunzători sînt consecințe ale construcției interne și a modificărilor ce pot interveni la nivelul atomului. Autorii își propun să ofere cititorului un bagaj minim de cunoștințe care să-l familiarizeze cu bazele actuale ale chimiei.

Cartea este alcătuită din trei părți ce iau în discuție probleme fundamentale ale chimiei, precum structura atomului și în relație directă cu aceasta legătura chimică, cu referiri în ultima parte la chimia combinațiilor complexe.

Așa cum precizează autorii, cartea nu tratează toate capitolele din chimia anorganică. Accentul se pune în primul rînd pe studiul structurii compușilor chimici, studiu efectuat pe baze cu totul moderne, puse la dispoziție de aparatul matematic și principiile mecanicii cuantice. Noțiunile de structura atomului sînt expuse cu o claritate deosebită. Ecuația Schrödinger valabilă în cazul modelului ondulatoriu staționar permite deducerea stărilor energetice și a funcțiilor orbitale. Completarea acestora cu electroni contribuie la o înțelegere rațională a sistematizării date de tabelul periodic. Proprietățile elementelor decurg astfel din aranjarea după anumite principii a electronilor în învelișul exterior al atomilor. Pe baza descrierii mecanicii cuantice se atribuie și nucleonilor funcții de undă similare celor electronice. Caracterizarea energetică a nucleonilor se face utilizînd (ca și în cazul electronilor) numerele cuantice.

Cunoștințele dobîndite relativ la structura atomului sînt folosite în continuare pentru descrierea interacțiunilor magnetice nucleare și electronice, precum și la expunerea unor noțiuni de chimie nucleară.

Introducerea concepțiilor ondulatorii în prezentarea proprietăților atomului atrage după sine și un nou mod de tratare a legăturii chimice. În această parte autorii s-au străduit să ofere în mod accesibil, fără a intra în prea multe detalii matematice, modul de rezolvare aproximativă a ecuației de undă adoptat de cele două metode de calcul ale mecanicii cuantice: metoda legăturilor de valență și metoda orbitalilor moleculari.

Proprietățile fundamentale ale legăturilor ca distanțe interatomice, energii de legătură, frecvențe ale liniilor spectrale sînt previzibile prin calcul, datele obținute fiind în deplin acord cu cele experimentale. Noțiunile referitoare la legătura chimică se întregesc prin prezentarea fenomenului de hibridizare și totodată a particularităților ivite la moleculele deficiente în electroni (legătura coordinativă) și la moleculele cu caracter polar (deformația covalenței, tranziții spre relație ionică).

La interpretarea legăturii complexe (partea a treia) se aplică ca și la discutarea covalenței cele două moduri de tratare ale mecanicii cuantice (LV și OM), precum și teoria cîmpului cristalin. În explicarea mecanismului formării complecșilor se admite ca premisă hibridizarea orbitalilor atomici ai generatorului de complex. Orbitalii echivalenți energetic din jurul atomului central se suprapun cu orbitalii liganzilor. Unele noțiuni de simetrie moleculară și elemente de teoria grupurilor ușurează înțelegerea problemelor de geometrie de coordinare.

Cartea este concepută în ideea prezentării de principii teoretice a căror însușire să permită prevederea proprietăților și fenomenelor.

Autorii, adepți ai metodei deductive, renunță în mod deliberat la vechile practici descriptive, menținute prin tradiție și folosite cu convingere în majoritatea disciplinelor de chimie. A devenit astăzi limpede că simpla înșiruire de date, constînd din prezentarea metodelor de preparare și a proprietăților substanțelor, adesea date nesemnificative, pot numai îngreuia și da o notă puțin atractivă studiului chimiei. Este meritul autorilor de a fi luat inițiativa depășirii schemelor clasice ale chimiei, la care din motive subiective multora le vine greu să renunțe cu hotărîre.

Fără îndoială că viitorul va găsi noi și variate soluții care să situeze chimia în rîndul științelor avansate din punct de vedere teoretic. Rolul experienței va rămîne însă la fel de important ca mijloc de confruntare a teoriei cu practica.

Aș încheia aceste sumare observații în legătură cu cartea „Introducere în chimia anorganică modernă" felicitînd pe autori pentru originalitatea acestei lucrări, pentru curajul de a înfrunta clasicismul în chimie și de a demonstra că această disciplină devine mult mai atractivă și ușor de asimilat dacă se renunță la tipare și descripții, dacă se ajută tineretul să înțeleagă esența chimiei, să facă mai puține eforturi de memorizare și dacă se adoptă o tratare științifică, utilizîndu-se cuceririle moderne ale disciplinelor înrudite.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării D.G.P. Tc. nr. 137/6784/1974

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 4 4304

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE

TURNU MAGURELE

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

UREE GRANULATĂ

- Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

ACID SULFURIC TEHNIC CU CONCENTRAȚIA 95,5—98,5%

TREI TIPURI DE ÎNGRĂȘĂMINTE COMPUSE GRANULATE:

I: 16—48—0 (16% N; 48% P_2O_5; 0% K_2O)

II: 23—23—0 (23% N; 23% P_2O_5; 0% K_2O)

III: 13—26—13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

CENTRALA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE — CRAIOVA

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

INTREPRINDEREA CHIMICĂ DUDEȘTI

Produce:

◇ Apă oxigenată 35% de înaltă puritate

◇ Peroxid de lauroil 98%

◇ Peroxid de nonanoil 75% în ulei alb

◇ Peroxid de benzoil 75% cu 25% apă

◇ Peroxid de ciclohexanonă 95%

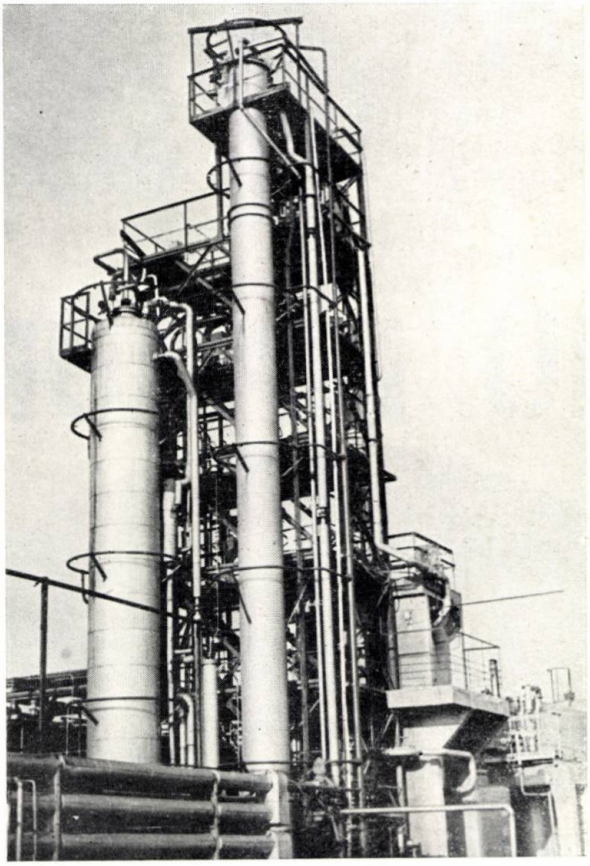
◇ Peroxid de ciclohexanonă (soluție în acetat de butil)

◇ Peroxid de ciclohexanonă (soluție în trietil fosfat)

◇ Peroxid de di-*t*-butil 97%

◇ Perbenzoat de *t*-butil 95%

◇ Peroxid de uree



Daction CS (cationit puternic acid)

Daction AT4 (anionit puternic bazic)

◇ Acid fluorhidric tehnic 38—40%

◇ Acid fluorhidric p.a. 38—40%

◇ Acid fluorhidric pentru uz electronic (de înaltă puritate) 48—50%

◇ Lifrom (lichid de frînă pentru autovehicule)

◇ Lifrom super

◇ Antigel (lichid de răcire pentru autovehicule avînd punctul de congelare la —40°C)

◇ Solvid (etil celosolv — solvent în industria lacurilor și vopselelor)

ÎNTREPRINDEREA CHIMICĂ DUDEȘTI

Bd. Ion Șulea 246 — Sector IV
București

Telefon: 43.10.09 — Telex 011—448

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE „NAVODARI"

PRODUCE:

PENTRU INDUSTRIE

- *Acid sulfuric tehnic*
- *Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)*
- *Acid sulfuric reactiv*
- *Nămol selenios*
- *Cenuși de pirită cu 52% Fe*
- *Acid fluosilicic*
- *Criolită*
- *Fluorură de aluminiu tehnică*
- *Utilaj chimic*

NAVODARI

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat: Calitatea I 45% P_2O_5 • Calitatea II 40% P_2O_5 • Calitatea III 38% P_2O_5

Superfosfat simplu pulbere: 18 — 20% P_2O_5 • Superfosfat simplu granulat 18 — 20% P_2O_5

Centrala industrială de îngrășăminte chimice—Craiova

În centrul problemelor

Compresoarele centrifugale SULZER în execuție standard sau la comandă

exact

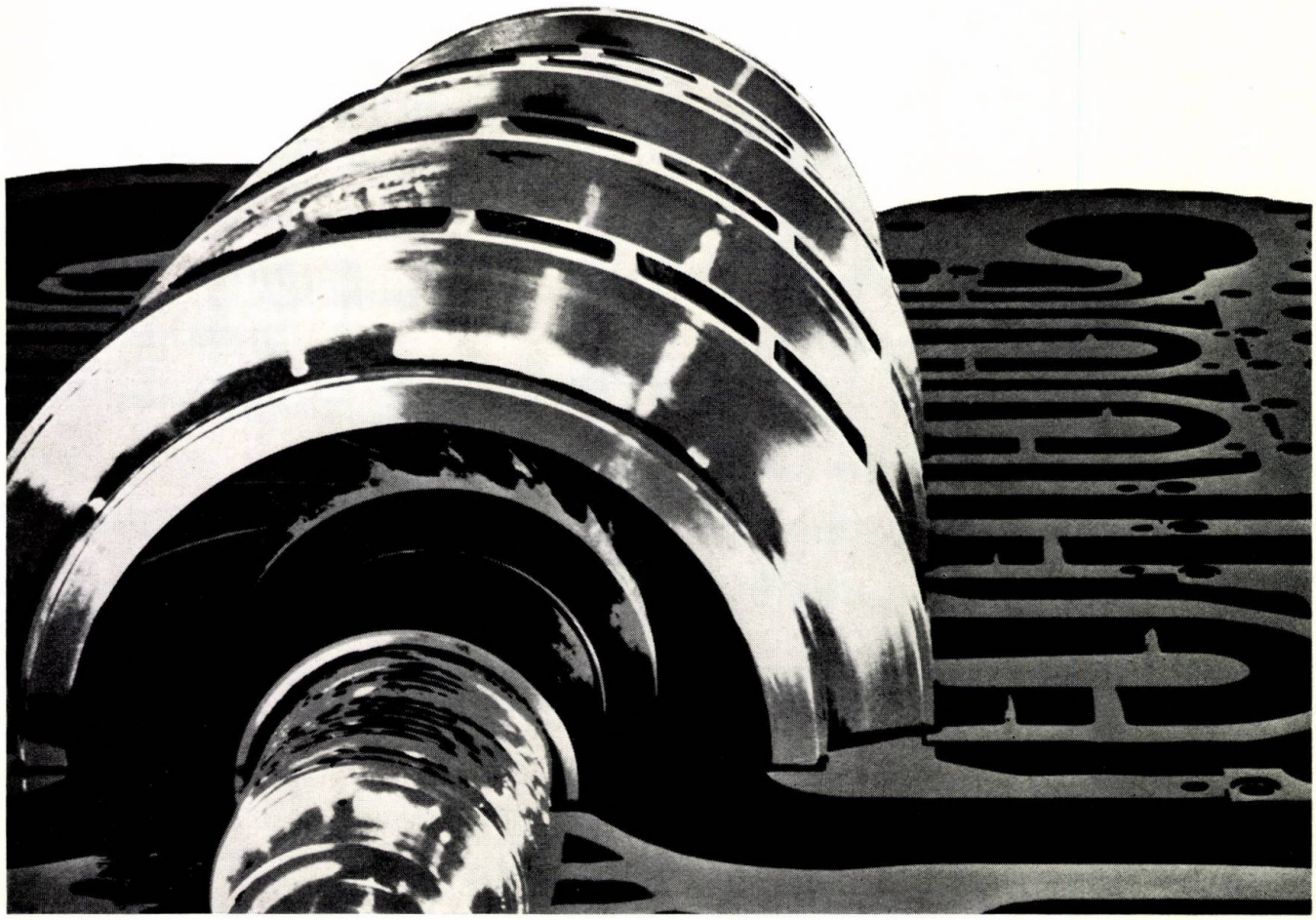
Miezul instalațiilor chimice și de prelucrare a hidrocarburilor. Pentru comprimarea și recircularea feluritelor gaze și vapori, gaze de cracare, amestecuri de hidrocarburi, agenți de răcire, oxigen, azot, oxizi de azot, bioxid de carbon ... și desigur, aer.
Absolut exact!
Turbocompresoarele SULZER întruchipează competența și experiența tehnică dobîndită prin livrarea a peste 4 000 de mașini de acest tip. Sînt compresoare cu un profil aerodinamic subtil, de mare eficență și cu caracteristici optime de productivitate. Compresoare pentru condiții grele de lucru la debite de intrare între circa 30 și 4 250 m^3/min și presiuni de ieșire de pînă la circa 500 N/cm^2
Cifrele exacte: 28,3—4 250 m^3/min și 492,1 N/cm^2
Execuție standart sau la cerere?
Vastul sortiment de carcase și rotoare standardizate include combinații care corespund cerințelor Dvs. speciale. Verificați în ce măsură cererea Dvs. este într-adevăr specială. Luați legătura cu reprezentantul SULZER.

SULZER®

Siguranță prin experiență

Sulzer-Brothers-Limited
P.O. Box
CH-8023 Zürich, Elveția
Group Department Thermal Turbomachinery.

Delegația tehnică SULZER
Str. Pitar Moș 23
Sectorul 1
București 36



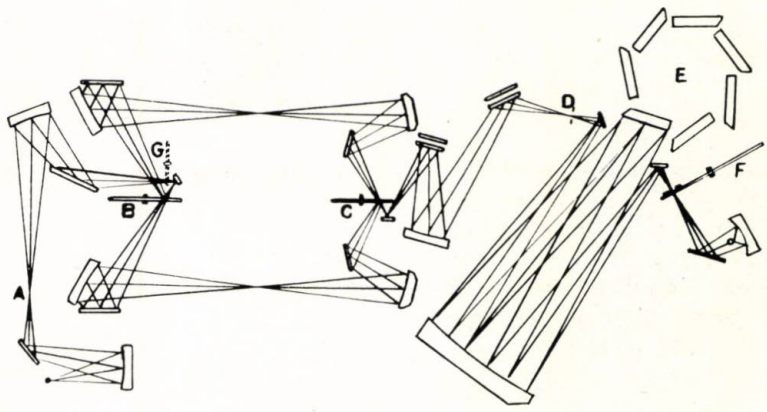
PUBLICOM

Spectrofotometru în infraroșu — Model 180

Spectrofotometrul în infraroșu Perkin-Elmer — Model 180 se distinge printr-o schemă optică mecanică și electronică, care asigură un maxim de flexibilitate, precizie, siguranță și comoditate în lucru. Disponibilitățile sale unice fac din acest aparat un instrument cu performanțe mult superioare altor spectrofotometre în infraroșu contemporane.

Schema optică a Modelului 180 este redată în figura 1. Spotul emis de o sursă globară, cu diametru mare, este dirijat de către un număr de oglinzi la un întrerupător rotativ de 15 Hz, care îl împarte într-un fascicul de analiză și unul de referință. Focarul fasciculului se află exact în centrul compartimentului de analiză. Dimensiunea fasciculului în dreptul probei este de 12 mm în înălțime și 7,5 mm în lățime. Distanța dintre centrele fasciculelor este de 30 cm.

Fig. 1



Fasciculele de analiză și de referință se recompun într-un al doilea întrerupător rotativ (C). Acesta funcționează la 30 Hz. Fasciculul este transferat apoi la diafragma de intrare (D) a unui monocromator, cu o singură fantă tip Ebert.

Cinci rețele plane de difracție, montate pe un soclu de tip carusel (E) se interpun automat în calea fasciculului de raze.

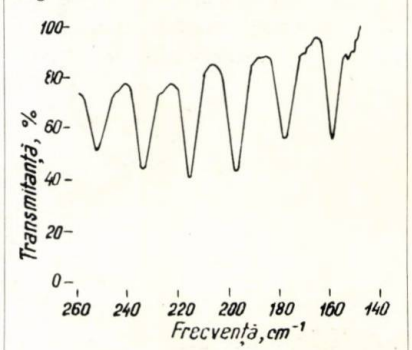
Modelul 180 reprezintă un spectrofotometru în infraroșu complet automatizat, cu dublu fascicul, deschidere totală, programare, zero electric și înregistrare de raport.

Analistul poate alege diferite tehnici de lucru, de exemplu cu diafragmare programată sau manuală (cu sau fără control automat al reglajului) sau diafragmare reglată la I_o constant. Este posibilă tehnica de înregistrare în fascicul dublu I/I_o sau I_o/I și fascicul simplu I sau I_o. Absorbanța liniară se înregistrează în intervalul 0—1,5 A, cu posibilitatea extensiei de scală.

Figura 2 redă un grup de spectre ce reprezintă analiza diferențială a unui amestec de 0,1% *m*-xilen cu 99,9% *p*-xilen.

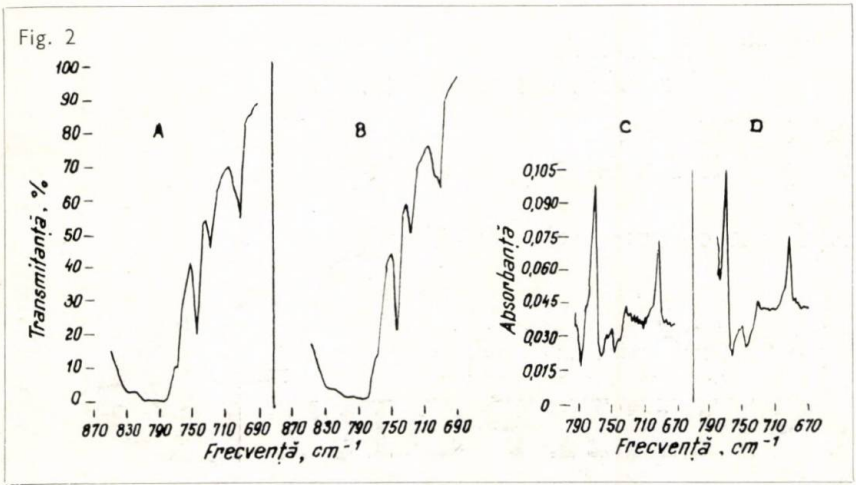
O soluție preparată din 0,3 γ din acest amestec, la 1 ml izo-octan, a servit drept soluție de probă, iar o soluție similară, cu un conținut de 0,3 γ *p*-xilen la ml izo-octan, a fost așezată în calea fasciculului de referință. Parcursul de programare al cuvei de probă a fost de 1,03 mm (o cuvă cu parcurs variabil, ajustat la același parcurs, s-a folosit în traseul de referință). Spectrele *A* și *B* (de la 850 la 670 cm^{-1}) sînt spectrele necompensate ale materialului de probă și, respectiv, de referință. Spectrele *C* și *D* reprezintă spectre diferențiale, *C* fiind obținut în condiții de energie constantă I_o, iar *D* în condiții uzuale de diafragmare programată și control automat de reglaj. *C* și *D* reprezintă explorări liniare *A*, cu extensie de ordonată și abscisă. Nici un alt spectrofotometru în infraroșu disponibil astăzi comercial nu permite extensia de ordonată în tehnica explorării liniare *A* sau executarea analizelor fie la I_o constant, fie cu control automat al reglajului.

Fig. 3



Este de remarcat, de asemenea, că puternica caracteristică de bandă a *m*-xilenului 0,1%, din apropierea valorii de 770 cm^{-1} apare la un nivel de frecvențe la care solventul absoarbe peste 95% din energia disponibilă (așa cum se vede din *A* și *B*). Modelul 180 este remarcabil și prin performanțele sale la frecvențe joase. În figura 3 este redată analiza spectrală a amoniacului gazos, realizată la o presiune de 60 mm, într-o cuvă de 10 cm, cu vizoare din polietilenă. Înregistrarea spectrelor a fost posibilă pînă la 145 cm^{-1}.

Fig. 2

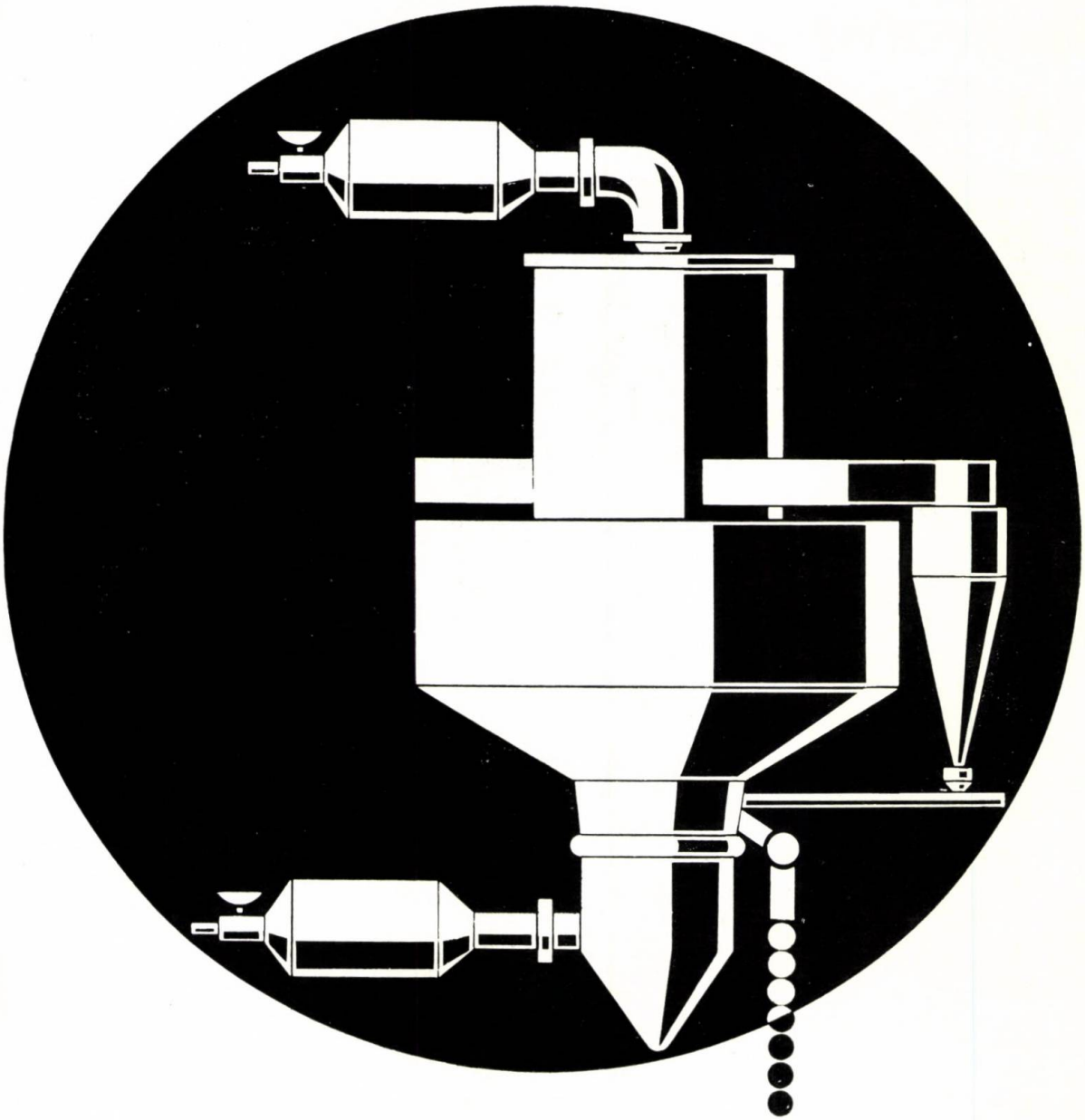


PERKIN-ELMER Ges.m.b.H.,
ROTENHOFGASSE 17, A.1100 WIEN.

TELEPHONE: (0222) 64 36 45,
TELEX: 1-2078

PERKIN-ELMER

NOUTĂȚI DIN UNIUNEA SOVIETICĂ



RKSG

atomizor uscător-granulator unic în lume

pentru obținerea produselor granulate din soluții sau suspensii de săruri

RKSG este utilizat în următoarele ramuri industriale:
chimie, lemn, celuloză și hîrtie,
petrochimie, metalurgie neferoasă,
servicii comunale etc.

AVANTAJELE oferite de aparatul RKSG sînt:
- realizarea uscării, granulării și separării fracției fine, nevandabile, în același aparat
- desfășurarea rapidă a proceselor la un consum redus de căldură și energie electrică
- absența prafului în produsul finit
- posibilitatea reglării dimensiunii granulelor între 0,5 și 5,0 mm

TECHMASHEXPORT

Exportator: V/O TECHMASHEXPORT
str. Mosfilmovskaia nr. 35 MOSCOVA, V—330, U.R.S.S Telex 7568

PUBLICOM

Asla vital

Produs original

Prof. dr. A. Aslan

Aslavital

Aslavital®

fiole și drajeuri

Agent terapeutic indicat în profilaxia și tratamentul cazurilor de îmbătrînire cu predominență cerebrală și cardio-vasculară.

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COLORANȚI, COSMETICE ȘI LACURI

BUCUREȘTI — ROMÂNIA
Bd. Ion Șulea nr. 246 — Sector 4 — Telefon: 43.35.50 Telex: 011.448

REALIZEAZĂ
prin întreprinderile de specialitate

COLOROM — Codlea
SINTOFARM — București

— Coloranți acizi

— Coloranți cromatabili

— Coloranți cationici pentru fibre poliacrilonitrilice

— Coloranți cationici

— Coloranți direcți

— Coloranți reactivi

— Coloranți de sulf

— Coloranți de cadă

— Azonaftoli

— Pigmenți organici

— Coloranți de semilînă

— Induline — Nigrosine

— Coloranți anionici pentru piele

PLASTIFIANȚI

— pentru industria de mase plastice, cauciuc sintetic și lacuri

SOLVENȚI ORGANICI

— pentru industria farmaceutică, lacuri și vopsele

POLICOLOR — București.
AZUR — Timișoara.
SINTEZE — Oradea

Lacuri și vopsele pe bază de:

— uleiuri vegetale sicative
— rășini alchidice
— rășini alchidice vinilate
— rășini poliesterice nesaturate
— rășini alchido-carbamidice
— rășini epoxidice
— dispersii vinilice
— nitroceluloză

RĂȘINI SINTETICE

— alchidice — tip Romalchid
— alchidice vinilate — tip Romstiral
— melaminice — tip Melarom
— ureoformalchidice — tip Urezit
— poliesterice nesaturate tip Polestral
tip Nestrapol
— epoxidice — tip Dinox

SINTEZA — Oradea
SOLVENTUL — Timișoara

PIGMENȚI ANORGANICI

— pentru industria de lacuri și vopsele, mase plastice, cerneluri poligrafice

INSECTICIDE ORGANO-FOSFORICE

— pentru combaterea dăunătorilor din agricultură

CERNELURI POLIGRAFICE

— grase pentru tipar înalt și offset
— lichide pentru tipar adînc, helio și flexografice

POLICOLOR ✦ POLICOLOR ✦ POLICOLOR

produce:

LACURI, VOPSELE, RĂȘINI SINTETICE ȘI CERNELURI POLIGRAFICE

- emailuri cu uscare la cuptor pe bază de rășini alchidomelaminice pentru vopsirea autoturismelor
- lacuri și emailuri carbamidice mate și lucioase destinate finisărilor moderne a mobilei
- lacuri poliesterice nesaturate pentru finisarea mobilei
- rășini poliesterice pentru turnare și armare cu fibre de sticlă (nasturi, plăci ondulate, laminate, diferite piese cu duritate mare, bărci etc.)
- rășini epoxidice pentru uz electrotehnic, pentru turnare (manșoane și capete terminale de cabluri) și pentru armare cu fibre de sticlă
- rășini epoxidice pentru adezivi

- cerneluri pentru ziare, ediție de carte, lucrări de artă, ambalaje, pe o gamă variată de suporturi: hîrtie, carton, celofan, polietilenă, PVC, folii metalizate, tablă.

Intreprinderea Policolor

B-dul. Ion Șulea nr. 309 ◇ sector IV ◇ telefon: 43.34.75

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE CRAIOVA

COMBINATUL CHIMIC—CRAIOVA

Produce și livrează:

I. PRODUSE ANORGANICE

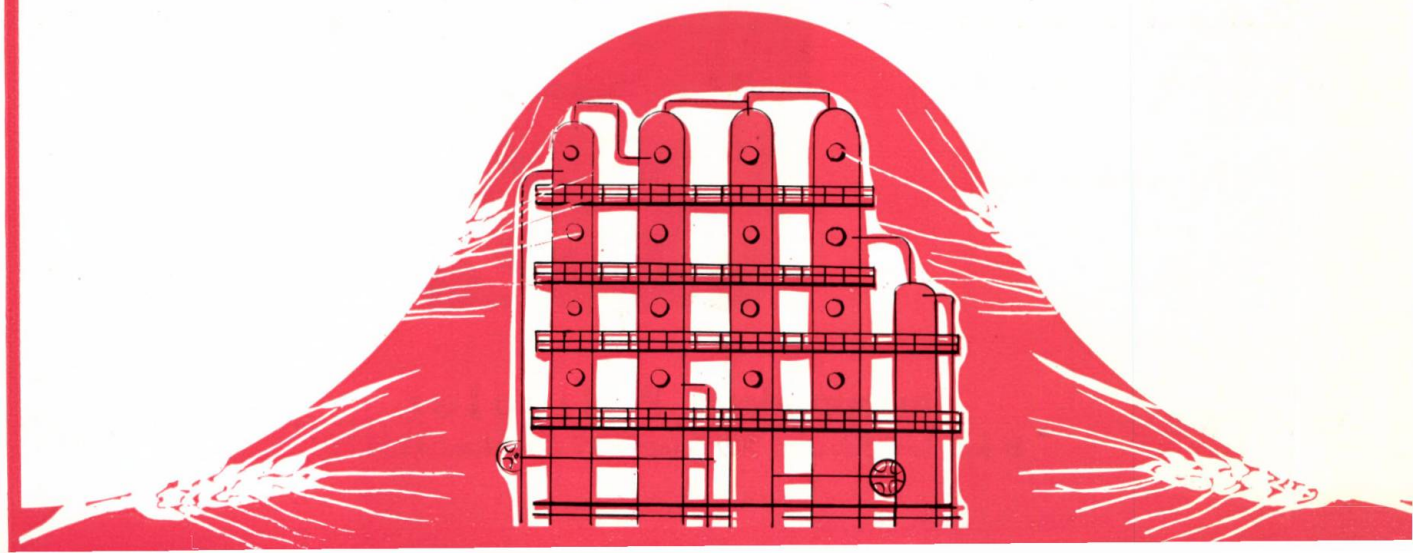
- oxigen tehnic
- oxigen lichid
- azot comprimat
- azot lichid
- bioxid de carbon lichid
- amoniac tehnic
- azotat de amoniu
- uree îngrășământ
- uree furajeră
- uree tehnică
- nitrocalcar
- îngrășăminte foliare cu conținut de microelemente
- îngrășăminte lichide complexe pentru culturi intensive

II. PRODUSE ORGANICE

- acetaldehidă
- paraacetaldehidă
- acid acetic
- butanol
- metiletilpiridină
- acid nicotinic zootehnic
- acid nicotinic farmaceutic
- acid izonicotinic
- alfa-picolină
- acetat de butil
- acetat de metil
- acetat de vinil monomer
- alcool polivinilic soluție N. 65—98
- poliacetat de vinil: sortimente plastifiate și neplastifiate

III. CATALIZATORI

- pentru conversia gazului metan
- pentru conversia oxidului de carbon
- pentru sinteza amoniacului pentru desulfurarea gazului metan
- pentru oxidarea bioxidului de sulf
- pentru hidrogenarea croton-aldehidei
- pentru sinteza acetatului de vinil
- pentru hidrofinarea produselor petroliere
- pentru hidrodesulfurarea distilatelor petroliere
- pentru oxidarea etilenei



Largi domenii de aplicatie. Materii prime și auxiliare organice.

Henkel

Henkel & Cie GmbH · Sparte Organische Produkte · Dehydag-Produkte · D-4000 Düsseldorf 1 · Postfach 1100

Alcooli graşi

monoalcooli:
alcooli graşi puri şi chimici puri C_8-C_{22},
pe bază de uleiuri şi grăsimi naturale, primari neramificaţi nesaturaţi şi pari;
indicele de iod între 45 şi 170
dialcooli:
decandiol - 1.10, 12- hidroxistearilalcool.

Produşi ai alcoolilor graşi

cloruri alchidice;
alcooli graşi etoxilaţi/propionoxilaţi;
sulfaţi ai alcoolilor graşi şi sulfaţi eterici ai alcoolilor graşi;
(săruri de NH_4, Na, Li, Mg, trietanolamină);
esteri ai alcoolilor graşi;
alcooli Guerbet.

Produşi ai acizilor graşi

amine etoxilate;
amide ale acizilor graşi;
alcanolamide şi etoxialcanolamide ale acizilor graşi;
nitrili ai acizilor graşi;
esteri ai acizilor graşi, gliceride parţiale, trigliceride, esteri epoxidici ai acizilor graşi, trigliceride epoxi;
uleiuri de ricin, hidratate.

Produse speciale

compuşi de amoniu cuaternari şi amfoteri;
alginaţi, metilceluloze şi carboximetilceluloze.

Plastifianţi

adipaţi, monomeri şi polimeri;
esteri ai acizilor graşi;
esteri ai acizilor graşi şi trigliceride epoxidice;
ftalaţi;
sebacaţi, monomeri şi polimeri.

Dizolvanţi

hidronaftaline;
ciclohexanoli;
metilciclohexanoli.

Industria cosmetică

Substanţe de bază, emulgatori, factori de consistenţă şi componente uleioase pentru creme, loţiuni, geluri, substanţe de bază pentru preparate decorative, spumigene, unguenţi, materii pentru luciu perlat, materii de îngroşare şi stabilizatori de spumante pentru şampoane, spumante pentru băi şi duşuri. Produse de bază pentru loţiuni de păr. Preparate spumante pentru paste de dinţi. Substanţe de gonflare pentru soluţii apoase, emulsii si paste de dinţi.

Industria farmaceutică

Baze, emulgatori, factori de consistenţă şi componenţi uleïci pentru creme, loţiuni, geluri, mase supozitoare, materii de expandare, unsori pentru forme de turnare şi compuşi de întîrziere pentru tablete. Spumanţi pentru preparate de băi terapeutice, preparate de spălat părul şi întreţinere a dinţilor.

Industria chimică

Materii prime pentru producerea de detergenţi, umectanţi şi substanţe de dispersie, emulgatori, aditivi lubrifianţi, sinteze chimice. Intermediari şi materii prime pentru detergenţi şi curăţitori, auxiliari pentru textile, tratarea suprafeţelor metalice, pesticide, auxiliari pentru construcţii, şabloane cu întrebuinţare îndelungată, dizolvanţi pentru procese tehnice.

Industria materialelor plastice

Plastifianţi epoxi şi plastifianţi speciali pentru PVC şi alte materiale plastice. Mijloace de lubrifiere individuală şi combinată pentru materiale termoplastice şi duroplastice. Emulgatori pentru polimerizare, substanţe antibloc şi de lunecare pentru fabricarea de polietilenă.
Reducători şi stabilizatori de viscozitate, materii antistatice pentru ABS, materii de protejare împotriva aburirii.

Industria de lacuri şi vopsele

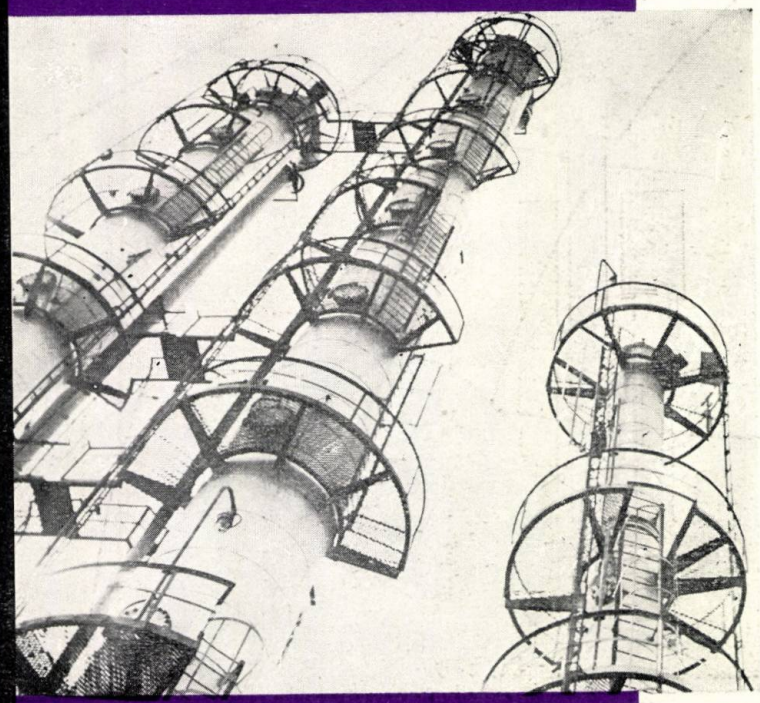
Antisedimentante, substanţe de îngroşare şi de tixotropie, substanţe de prevenire a scurgerii, umectanţi şi substanţe de dispersie, antispumanţi şi conservanţi, produse de aerare pentru sisteme olefine, substanţe de prevenire a dispersiei culorilor, antipeliculogene, substanţe de contopire, separare şi uscare, plastifianţi speciali şi epoxi, emulgatori pentru polimerizare, adezivi pentru lacuri poliuretanice.

Henkel

KPI. KL. R

Henkel & Cie GmbH · Sparte Organische Produkte · Dehydag-Produkte · D-4000 Düsseldorf 1 · Postfach 1100

Combinatul chimic Rm. Vîlcea

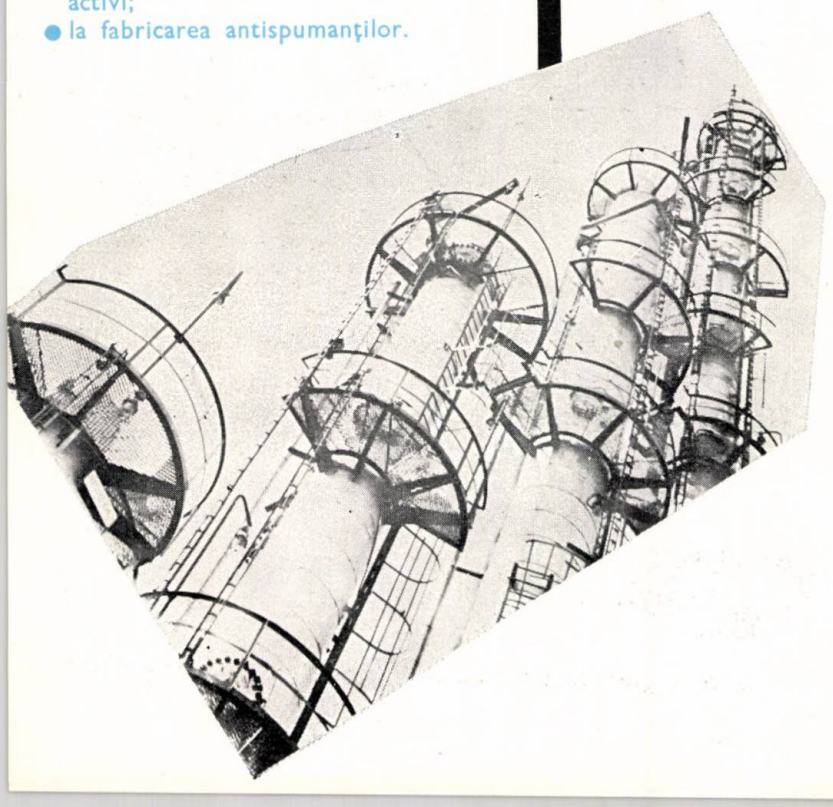


Produse de oxo—sinteză

n-Butanol
i-Butanol
Octanol (2-etilhexanol)
Aldehidă izobutirică

Produse organice de calitate superioară, cu largi întrebuinţări:

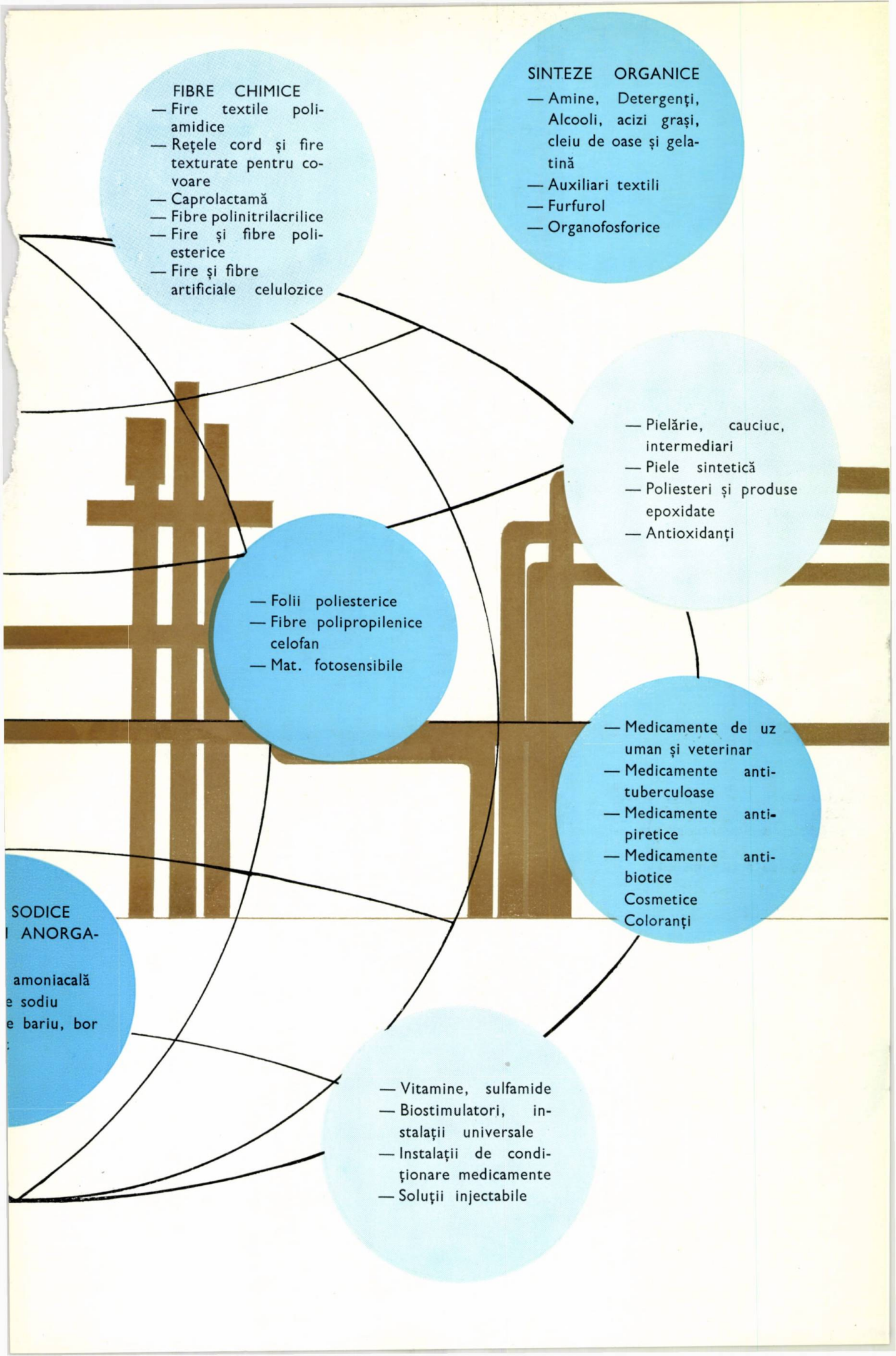
- în industria maselor plastice;
- în industria lacurilor, pe bază de nitroceluloză şi răşini alchidice;
- în industria plastifianţilor (dibutilftalat);
- ca solvent, la fabricarea pielii artificiale şi la extracţia uleiurilor, drogurilor şi parfumurilor;
- ca agent de extracţie la fabricarea antibioticelor, vitaminelor şi hormonilor;
- la fabricarea lubrifianţilor sintetici;
- la fabricarea agenţilor tensioactivi;
- la fabricarea antispumanţilor.



PRODUCĂTOR:

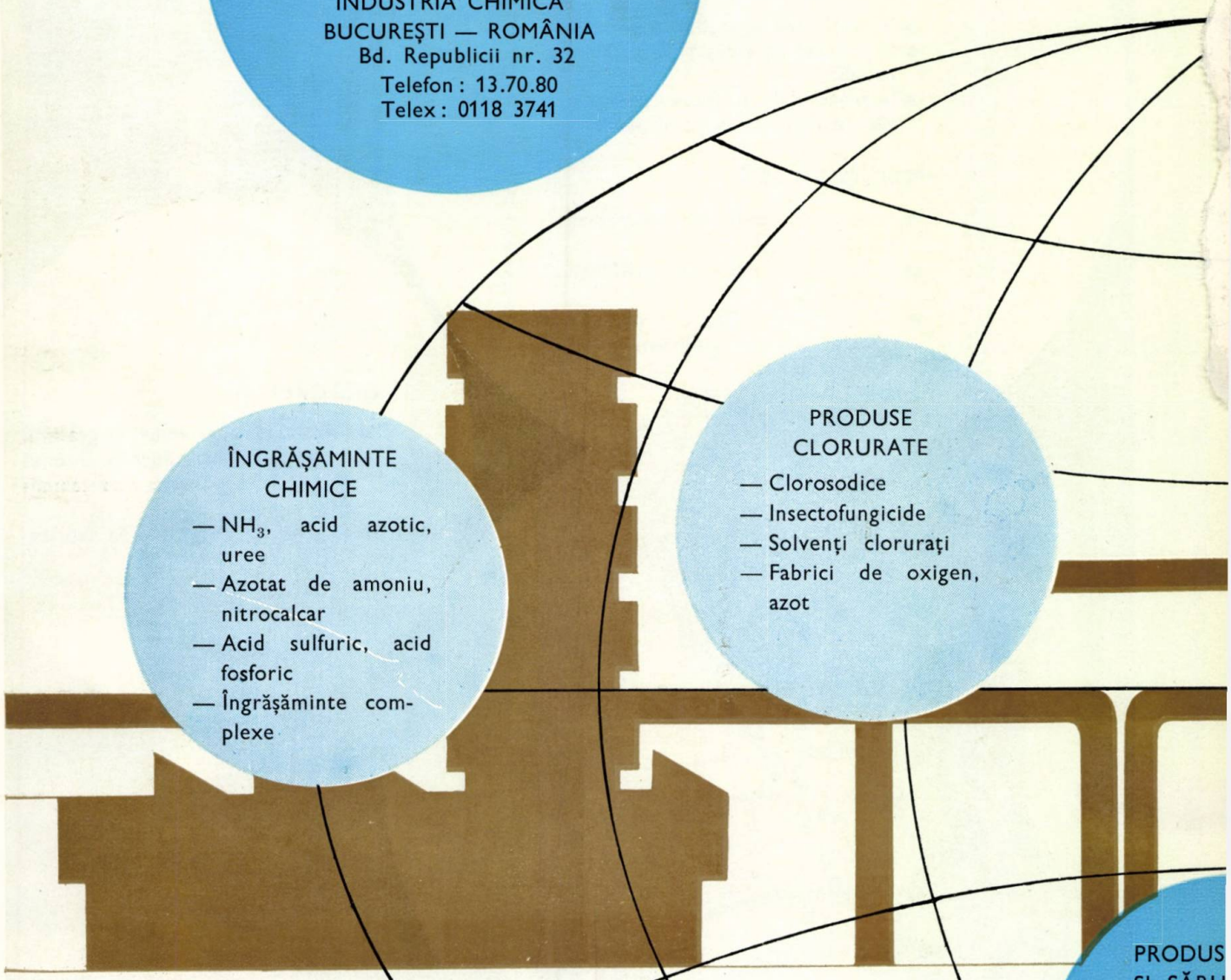
Centrala industrială
de produse anorganice
Rîmnicu Vîlcea

Rm. Vîlcea—Jud. Vîlcea
Tel. 16.100 ✦ Telex: 018416


FIBRE CHIMICE
— Fire textile poliamidice
— Rețele cord și fire texturate pentru covoare
— Caprolactamă
— Fibre polinitrilacrilice
— Fire și fibre poliesterice
— Fire și fibre artificiale celulozice
SINTEZE ORGANICE
— Amine, Detergenți, Alcooli, acizi grași, cleiu de oase și gelatină
— Auxiliari textili
— Furfurol
— Organofosforice
— Pielărie, cauciuc, intermediari
— Piele sintetică
— Poliesteri și produse epoxidate
— Antioxidanți
— Folii poliesterice
— Fibre polipropilenice
celofan
— Mat. fotosensibile
— Medicamente de uz uman și veterinar
— Medicamente antituberculoase
— Medicamente antipiretice
— Medicamente antibiotice
Cosmetice
Coloranți
SODICE
ANORGA-
amoniacală
e sodiu
e bariu, bor
— Vitamine, sulfamide
— Biostimulatori, instalații universale
— Instalații de condiționare medicamente
— Soluții injectabile

IPROCHIM

INSTITUTUL CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
INSTITUTUL DE PROIECTĂRI
TEHNOLOGICE PENTRU
INDUSTRIA CHIMICĂ
BUCUREȘTI — ROMÂNIA
Bd. Republicii nr. 32
Telefon : 13.70.80
Telex : 0118 3741



ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

— NH_3, acid azotic, uree
— Azotat de amoniu, nitrocalcar
— Acid sulfuric, acid fosforic
— Îngrășăminte complexe

PRODUSE CLORURATE

— Clorosodice
— Insectofungicide
— Solvenți clorurați
— Fabrici de oxigen, azot

PRODUS ȘI SĂRU NICE

— Sodă
— Silicat
— Săruri
— Bicron
— Pigme

PROTECȚIA MEDIULUI

— Tratări ape reziduale din ind. chimică
— Captarea SO_2 din gaze diluate
— Captarea și valorificarea gazelor cu F

— Anvelope
— Articole tehnice din cauciuc
— Produse prelucrate din materiale plastice
— Vopsele și rășini sintetice
— Cerneluri
— Adezivi
— Protecții anticorosive

Solvenți organici

TETRACLORURĂ DE CARBON

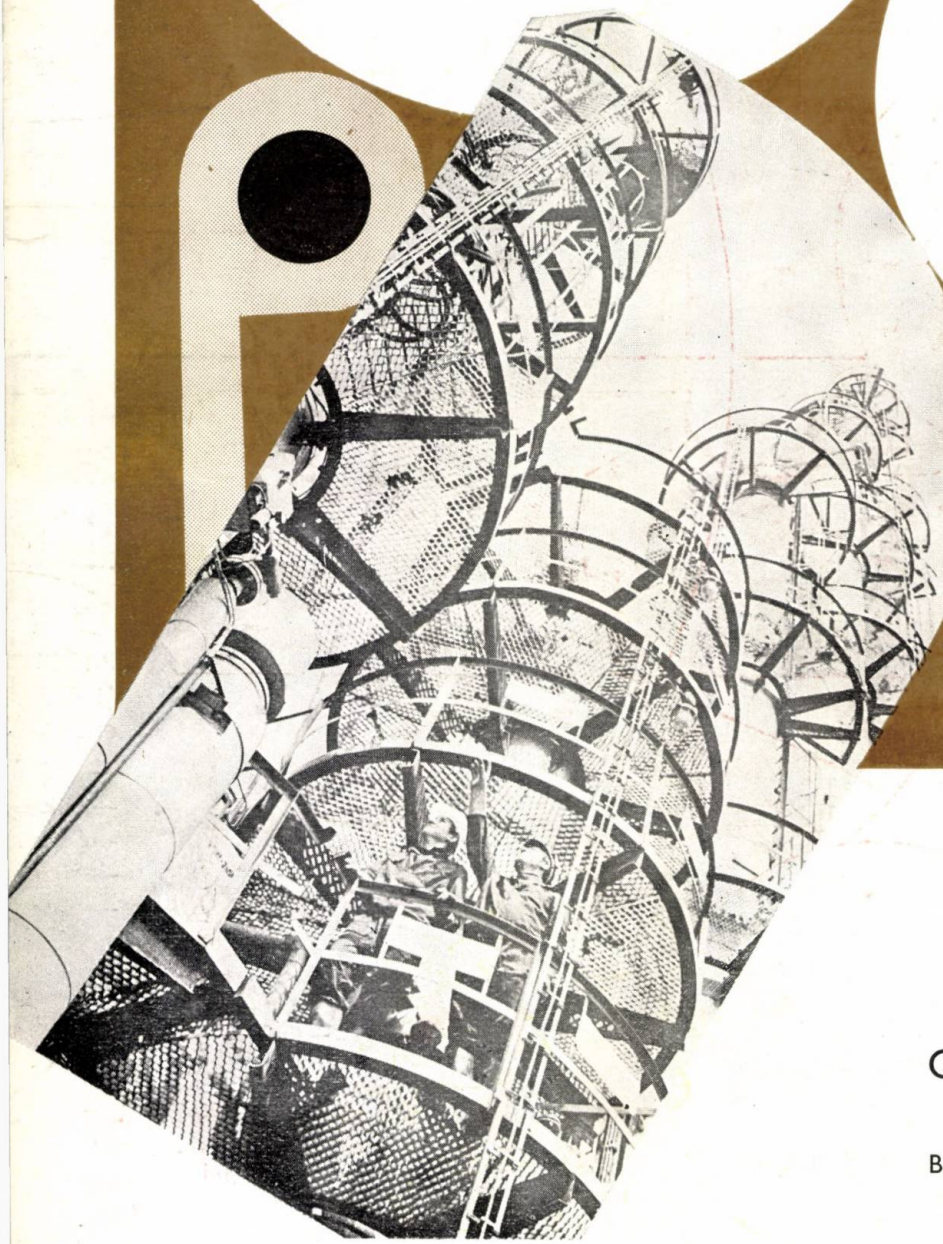
- la fabricarea agenților frigorifici;
- în procese de extracții și curățire uscată;
- în procesul de obținere a staniului din reziduurile de cositorire.

PERCLORETILENĂ

- solvent de curățire și degresare a metalelor;
- agent de curățire în spălătorii chimice;
- solvent pentru lacuri și vopsele, grăsimi, uleiuri, gudroane, cauciuc.

DICLORETAN

- solvent pentru uleiuri și grăsimi;
- intermediar în industria chimică organică, în industria medicamentelor;
- solvent de degresare în fabricarea aparatelor optice.



EXPORTATOR

CHIMIMPORTEXPORT

BUCUREȘTI • ROMÂNIA

B-dul Republicii Nr. 10, Tel. 16.06.36

Telex 184—185

CHIMIMPORTEXPORT

CHIMIMPORTEXPORT

BUCAREST - ROUMANIE

ENTREPRISE D'ÉTAT POUR LE COMMERCE EXTÉRIEUR EXPORT ET IMPORT DE PRODUITS CHIMIQUES

SUBSTANCES INORGANIQUES

SOUDE CAUSTIQUE (HYDROXIDE DE SODIUM)
SOUDE CALCINÉE (CARBONATE DE SOUDE) LÉGÈRE ET DENSE
BICARBONATE DE SODIUM (PHARMACEUTIQUE ET ALIMENTAIRE)
SILICATE DE SODIUM
SULFATE D'ALUMINIUM
CARBURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CHAUX
CHLORE LIQUIDE
ACIDE CHLORHYDRIQUE
CHLORURE D'ALUMINIUM (ANHYDRE)
CARBONATE DE MAGNÉSIUM (LÉGER)

INTERMEDIAIRES ET SOLVANTS ORGANIQUES

ACÉTONE
ACRYLONITRILE
PHÉNOL
ACÉTONITRILE
TRICHLOROÉTHYLÈNE
PERCHLORÉTHYLÈNE (TETRACHLORO-ÉTHYLÈNE)
TÉTRACHLORURE DE CARBONE
ISOBUTANOL (ALCOOL ISOBUTYLIQUE)
OCTANOL (2-ÉTHYL-HEXANOL)
ALCOOLS GRAS SYNTHÉTIQUES, FRACTIONS: C_7-C_9, $C_{12}-C_{14}$ ET $C_{15}-C_{18}$
ANHYDRIDE MALÉIQUE

ALCOYLEAMINES

MONOMÉTHYLAMINE
DIMÉTHYLAMINE
TRIMÉTHYLAMINE
MONOÉTHYLAMINE
DIÉTHYLAMINE
MONOISOPROPYLAMINE

ACIDES ORGANIQUES

ACIDE FORMIQUE

MATIÉRES PLASTIQUES ET RÉSINES SYNTHÉTIQUES

Chlorure de polyvinyle poudre (types de suspension et d'emulsion)
Polyéthylène — types de haute et de basse pression
Copolymères ethylène-acétate de vinile
Polystyrène standard et antichoc

CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE, TYPE BUTADIÈNE STYRENIQUE

CAROM® 1500 (SBR 1500) CAROM® 1502 (SBR 1502) CAROM® 1712 (SBR 1712)

NOIR DE CARBONE

CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300® (SRF 1)
REBONEX® H (HAF)
REBONEX® HS (HAF HS)
REBONEX® 1 (ISAF)
REBONEX® IH (ISAF HS)

PRODUITS ANTIPARASITAIRES

Dichlorodiphényltrichloroéthane technique (pour formuler des insecticides)
Hexachlorocyclohexane technique (pour formuler des insecticides)
Fongicide à base de chlorure d'éthylmercure (pour le traitement des sémences)
Herbicide à base de dichloro-2,4-phenoxyacétate de sodium

ADDITIFS BIOSTIMULATEUR POUR LA NOURRITURE DES ANIMAUX

Chlorure de choline — 70% solution aqueuse

CHIMIMPORTEXPORT
BUCAREST—ROUMANIE
10, Bd. Republicii, boîte postale 525
Téléphone 16 06 36
Télex 011184 et 011185
Telegrames
CHIMIMPORTEXPORT

1974 OKT 19

Intreprinderea de antibiotice Iași

INTREPRINDEREA DE ANTIBIOTICE IAȘI, realizează o gamă variată de produse printre care: antibiotice de biosinteză și produse de semisinteză, vitamine, hormoni, unguente și supozitoare, biostimulatori pentru uz veterinar, L — lizină HCl furajeră.

Tehnologiile moderne de fabricație, utilajele și instalațiile complexe pe care le posedă și personalul de înaltă calificare, permit fabricarea unor produse corespunzătoare normelor internaționale de calitate.

Calitatea medicamentelor obținute este riguros controlată prin efectuarea tuturor analizelor necesare determinării purității, toxicității, conținutului în substanțe active, al stabilității lor în timp.

Produsele realizate sînt apreciate în străinătate fiind exportate în peste 30 țări din Europa, America de Sud, Asia, etc.

Dintre ultimile produse pentru export Intreprinderea de Antibiotice Iași, realizează o gamă de extracte vegetale și substanțe active pure din plante, ca:

VALUTENS (extract total din Vinca Minor) cu acțiune hipotensivă pronunțată și prelungită.

LANATOZID C — indicat în tratamentul insuficienței cardiace.

DESACETILLANATOZID C — cardionic ce asigură o toleranță perfectă și securitate în utilizare ce permite folosirea lui și în pediatrie.

ACETILDIGITOXINĂ — cardiotonic utilizat în insuficiența cardiacă.

La acestea se mai adaugă Lanatozid A și acidul lisergic produse intermediare pentru fabricarea Acetil digitoxinei, metilergometrinei, metherginului și metisergid-ului.

C 1446

REVISTA DE CHIMIE

SEPTEMBRIE 1974
Vol. 25 p. 693—780
BUCUREȘTI—ROMÂNIA

9

EDITATĂ DE
INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE—BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

RCBUAU 25(9) 693—780 (1974)

centrala industrială de rafinării și petrochimie

PLOIEȘTI

produce:

PROPILENĂ PENTRU POLIMERIZARE
PROPILENĂ PENTRU SINTEZE ORGANICE
OXID DE ETILENĂ
GLICOLI ȘI POLIGLICOLI
ANHIDRIDĂ FTALICĂ
ANHIDRIDĂ MALEICĂ
FENOL
ACETONĂ
CLORURĂ DE COLINĂ
POLIETILENĂ PENTRU:
- film
- injecție
- corpuri suflate
- uz general

METIL-ETIL-CETONĂ
ETILMERCAPTAN
ACETILENĂ TEHNICĂ
BENZINĂ AUTO COR 75
BENZINĂ AUTO COR 88
BENZINĂ AUTO COR 90
BENZINĂ AUTO COR 92
BENZINĂ AUTO COR 98
BENZEN
TOLUEN

ORTOXILEN
METAXILEN
PARAXILEN
PETROL LAMPANT
COMBUSTIBIL PENTRU TURBOREACTOARE
MOTORINĂ CONG. — 5°C
MOTORINĂ CONG. — 10°C
MOTORINĂ CONG. — 15°C 2 U
ARAGAZ
COCS PETROL
COMBUSTIBIL PENTRU CALORIFER

Nr. 9
SEPTEMBRIE
VOL. 25
1 9 7 4

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

* * * 693—694 Proiectul de directive ale Congresului al XI-lea al Partidului Comunist Român cu privire la planul cincinal 1976—1980 și liniile directoare ale dezvoltării economico-sociale a României pentru perioada 1981—1990. (Extrase)

N. BĂRBULESCU și I. SEBE 695—698 Spiroizoxazoline derivate de la metilen-ciclobutan

A. BODOR, M. POPOVICI, R. SCHWARTZ și D. BREAZU 699—701 Steroizi. I. Sinteza 21-acetoxi-3 β, 17 α, 21-trihidroxipregn-5-en-20-onei

F. URSEANU și R. VINTILĂ 702—703 Noi coloranți cationici cu structura pirazolantronacridonică pentru fibre poliacrilonitrilice

J. OLSZEWSKI 704—705 Situația actuală și perspectivele dezvoltării chimiei poloneze

M. IENCIU și N. PANAIT 706—710 Considerații asupra desilicierii soluțiilor de aluminați

A. CUTCUTACHE 711—718 Simularea și sinteza fluxurilor termice dintr-o instalație petrochimică

V. GH. VODĂ 719—723 Aplicații ale analizei de regresie în chimie

M. MARINESCU 724—726 Analiza cantitativă cu ajutorul sondelor a depunerilor de funingine din flăcări

I. PETRARIU, P. PETRARIU și O. PETREUȘ 727—729 Adsorbția fenolului pe schimbători de anioni puternic bazici macroporoși

I. A ATANASIU și M. CONSTANTINESCU 730—734 Dizolvarea anodică a Ni în curent ondulat. I. Influența naturii și concentrației electrolitului

G. MÂNDRU, A. MUNTEANU, E. POPESCU, A. ZUDA, FL. VASILIU și N. POPESCU-POGRION 735—740 Influența prelucrării la rece asupra comportării la coroziune a unor oțeluri austenitice inoxidabile

T. DENE, E. KRAFT și A. MATEESCU 741—743 Solubilitatea unor sulfați dubli cu Tl(I)

CHIMIE ANALITICĂ

I. SÂRGHIE și S. FIȘEL 744—745 Separarea prin extracție și determinarea spectrofotometrică a Fe(III) cu hexafluoroacetilacetonă

C. PĂTROESCU și M. MATACHE 746—747 Asupra reacției de culoare dintre Bi(III) și pyronina G

GR. POPA, B. GEAFAR și C. LUCA 748—750 Electrod cu membrană lichidă pentru dozarea anionului dodecilsulfat

FR. ALBERT și E. BUTUCEANU 751—753 Titrarea conductometrică a naftilaminelor

M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC I. ONACA și I. SOLACOLU 753—760 Metode moderne pentru controlul poluării aerului. I. Determinarea oxizilor de azot

P. TOMI, E. IUONAȘ și F. POP 761—765 Utilizarea clorurii de sodiu ca suport pentru analiza poluanților din apă

S. ȘTERNBERG și C. FIROIU 766 Profesorul Ion Atanasiu. Cu prilejul aniversării vîrstei de 80 de ani

CRONICĂ
767

PROGRESE ÎN CHIMIE
769

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
771

DOCUMENTARE
777

RECENZII
718

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE „NAVODARI"

PRODUCE:

PENTRU INDUSTRIE

- *Acid sulfuric tehnic*
- *Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)*
- *Acid sulfuric reactiv*
- *Namol selenios*
- *Cenuși de pirită cu 52% Fe*
- *Acid fluosilicic*
- *Criolită*
- *Fluorură de aluminiu tehnică*
- *Utilaj chimic*

C I Ch
NAVODARI

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat: Calitatea I 45% P_2O_5 • Calitatea II 40% P_2O_5 • Calitatea III 38% P_2O_5

Superfosfat simplu pulbere: 18 — 20% P_2O_5 • Superfosfat simplu granulat 18 — 20% P_2O_5

Centrala industrială de îngrășăminte chimice—Craiova

CONTENTS

N. BĂRBULESCU, I. SEBE

Spiroizoxazolines Derived from Methylene-Cyclobutane 695

A. BODOR, M. POPOVICI, R. SCHWARTZ, D. BREAZU

Steroids. I. The Synthesis of 21- Acetoxi-3 β, 17 α, 21-trihydroxipregn-5-en-20-one 699

F. URSEANU, R. VINTILĂ

New Cationic Dyes with Pyrazolantronacrydonic Structure for Polyacrylonitrilic Fibres 702

J. OLSZEWSKI

The Present Level and the Development Prospectives of the Polish Chemistry 704

M. IENCIU, N. PANAIT

Considerations concerning the Desilication of Aluminate Solutions 706

A. CUTCUTACHE

The Simulation and Synthesis of Thermic Fluxes in a Petrochemical Plant .. 711

V. GH. VODĂ

Applications of Regression Analysis in Chemistry 719

M. MARINESCU

The Quantitative Analysis of Soot Deposits in Flames by Means of Rods 724

I. PETRARIU, P. PETRARIU, O. PETREUȘ

Phenol Adsorption on Strongly Basic Macroporous Ion Exchangers.... 727

I. A. ATANASIU, M. CONSTANTINESCU

The Anodic Dissolution of Ni in Undulated Current. I. The Influence of Electrolyte Nature and Concentration 730

G. MÎNDRU, A. MUNTEANU, E. POPESCU A. ZUDA, FL. VASILIU, N. POPESCU-POGRION

The Influence of Cold Working on the Corrosion Behaviour of Some Stainless Austenitic Steels 735

T. DENE, E. KRAFT, A. MATEESCU

The Solubility of Some Double Sulphates with Tl. I..... 741

ANALYTICAL CHEMISTRY

I. SÂRGHIE, S. FIȘEL

The Extraction and Spectrophotometric Determination of the Fe(III) with Hexafluor-acetil-acetone 744

C. PĂTROESCU, M. MATACHE

Concerning the Colour Reaction Between Bi(III) and G Pyronin..... 746

GR. POPA, B. GEAFAR, C. LUCA,

Electrode with Liquid Membrane for the Determination of the Dodecilsulphate Anion 748

FR. ALBERT, E. BUTUCEANU

Conductometric Titration of the naphtylamines 751

M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA, I. SOLACOLU

Some Up-to-date Methods for Air Pollution Control. I. Determination of Nitrogen Oxides 753

P. TOMI, E. IUONAȘ, F. POP

The Use of Sodium Chloride as a Support for The Analysis of Water Polluents 761

F. Urseanu, R. Vintilă: **New Cationic Dyes with Pyrazolantronacrydonic Structure for Polyacrylonitrilic Fibres**

The description is given of syntheses of new cationic dyes with pyrazolantronacrydonic structure by methylation for the quaternization with methyl benzenesulphonate of the corresponding 1,9-pyrazolantron-3,4-(N)-benzacridones. The spectral and tinctorial analyses carried out are also presented.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 702
D.C. 668.8:677.494.745.32

M. Ienciu, N. Panait: **Some Considerations concerning the Desilication of Aluminate Solutions**

The interactions of silica and its compounds with the aluminate solutions in the case of the dissolution of bauxites and aluminous sinters are analysed.
Some considerations are also presented concerning the thermodynamics of the interaction reactions of the bicalcic silicate with alkaline solutions as well as the mathematical expressions for determining the alumina loss, in the case of the formation of hydrogranates in the system.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 706
D.C. 669.712

A. Cutcutache: **The Simulation and Synthesis of Thermic Fluxes in a Petrochemical Plant**

A mathematical model allowing to simulate the thermal balances in view of an optimum synthesis of the scheme of the thermic fluxes and of the optimizing of balances is presented.
There have been particularly analysed the thermic stages which produce modifications in the thermic fluxes independently of the technological process.
The number of these stages as well as the distribution of the thermic fluxes in the scheme has been established so as to minimize an efficiency function representing the annual exploitation costs and investments pertaining to the network of thermic fluxes and thermic stages respectively.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 711
D.C. 66.012.3

V. Gh. Vodă: **Applications of Regression Analysis in Chemistry**

The paper presents some applications of regression analysis in chemistry. The theoretical part contains the presentation of the most usual regression equations met with in chemistry as well as the normal equation system and the respective solutions.
The applications concern the non-linear regression theory such as the determination of the number of ions remained in a gas after the action of an ionizing agent.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 719
D.C. 54:51

M. Marinescu: **The Quantitative Analysis of Soot Deposits in Flames by Means of Rods**

The paper presents the results of the utilization of the quantitative analysis method by means of rods, of the soot deposits produced in the diffusive-laminary flames by methane gas-air. The distribution curve as a function of the flame length, of the soot quantities deposited on rods as a result of the thermodiffusion, sedimentation and impact processes shows a cumulative effect of these particles which, especially in the case of turbulent combustion processes leads to pollution. By using some metallic rods and applying a potential difference in the production zones of these particles, the possibility has been created of determining the nature of the electric charge attached, thus making it possible to control their production.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 724
D.C. 543.06:543.874

I. Petrariu, P. Petrariu, O. Petreuș: **Phenol Adsorption on Strongly Basic Macroporous Anion Exchangers**

The optimum utilization conditions of strongly basic anion exchangers of the type I and II in water dephenolation as well as the parameters involved in phenol adsorption and desorption have been studied

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 727
D.C. 661.185:628.543

I. A. Atanasiu, M. Constantinescu: **The Anodic Dissolution of Ni in Undulated Current. I. The Influence of Electrolyte Nature and Concentration**

The Ni dissolution in undulated current is influenced by the nature and concentration of the acid. In HCl solutions, the dissolution is more intense than in H_2SO_4 and H_3PO_4. At higher concentrations of the acid one obtains higher dissolution speeds. The value of the density of the critical passivating current increases simultaneously.
The dependence of the anodic potential on the pH of the electrolyte is $\Delta E/\Delta p\text{H} = 0.100$ V.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 730
D.C. 543.257.1:546.74

Gr. Popa, B. Geafar, C. Luca: **Electrode with Liquid Membrane for the Determination of the Dodecilsulphate Anion**

An electrode with liquid membrane formed of a solution of dodecilsulphate of ammonium dimethyl cethylhexil in nitrobenzene on charcoal has been developed. The potential of this electrode depends on the concentration of the dodecilsulphate ion in an aqueous solution, a fact which allowed to work out a method for potentiometrically determining this ion. The method is useful for the determination of anionic detergents (based on dodecilsulphate) in waste and surface waters.
The estimability limits of the method have been established from 10^{-2} to $5.\ 10^{-6}$ mol. l^{-1} dodecilsulphate.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 748
D.C. 543.257.1:661.185.2

M. Mavrodin-Tărăbic, I. Onaca, I. Solacolu: **Some Up-to-date Methods for Air Pollution Control. I. Determination of Nitrogen Oxides**

The paper describes the methods used for determining the concentration of nitrogen oxides in the air, in the combustion or exhaust gases. The principles and characteristics of the methods used, i.e. direct visible spectrophotometry, IR spectroscopy, homogenous chemiluminescence, gas chromatography, electrochemical, colorimetric and acidimetric methods are pointed out. The advantages and disadvantages of each method are analysed and a comparative study of the application possibilities are presented.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 753
D.C. 543.06:661.98

СОДЕРЖАНИЕ

Н. БЭРБУЛЕСКУ, И. СЕБЕ
Спирозоксазолины производные от митилен-циклобутан 695
А. БОДОР, М. ПОПОВИЧ, Р. ШВАРЦ, Д. БРЯЗУ
Стероиды. I. Синтез 21-ацетокси-3β 17α, 21-тригидроксипрегн — 5-ен -20 — она 699
Ф. УРСЯНУ, Р. ВИНТИЛЭ
Новые катионовые красители с пиразолантронакридоновой структурой для полиакрилонитрилового волокна 702
Ж. ОЛШЕВСКИ
Нынешни положесние и перспективы развини польской химии 704
М. ИЕНЧУ, П. ПАНАИТ
В связи с обезкремнением алюминатовых растворов 706
А. КУТКУТАКЕ
Симуляция и синтез термических потоков в нефтехимической установке 711
В. Г. ВОДЭ
Применение регрессивного анализа в химии 719
М. МАРИНЕСКУ
Количественный анализ при помощи зондов от отложений сажи из пламени 724
И. ПЕТРАРИУ, П. ПЕТРАРИУ, О. ПЕТРЕУШ
Адсорбция фенола на сильно макропористых анионообменниках 727
И. А. АТАНАСИУ
Анодное растворение Ni в волнообразном токе. I. Влияние свойств и концентрации электролита 730
Г. МЫНДРУ, А. МУНТЯНУ, Е. ПОПЕСКУ, А. ЗУДА, ФЛ. ВАСИЛИУ, Н. ПОПЕСКУ-ПОГРИОН
Влияние холодной обработки на поведение при коррозии ряда нержавеющих аустенитовых сталей 735
Т. ДЕНЕ, Е. КРАФТ, А. МАТЕЕСКУ
Растворяемость ряда двойных сульфатов с TI (I) 741
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
И. СЫРГИЕ, С. ФИШЕЛ
Отделение путем экстрагирования и спектрофотометрическое определение Fe (III) гексафторацетилацетоном..... 744
К. ПЭТРОЕСКУ, М. МАТАКЕ
О реакции краски между Bi (III) и пронином G..... 746
ГР. ПОПА, Б. ГЕАФАР, К. ЛУКА.
Электрод с жидкрй мембраной для дозирования аниона додецилсульфата 748
ФР. АЛБЕРТ, Е. ВУТУЧАНУ
Кондуктометрическое титрировани нафтиламинов 751
М. МАВРОДИН-ТЭРЭБЫК, И. ОНАКА, И. СОЛАКОЛУ
Современные методы по контролю загрязнения воздуха. I. Определение азотных окисей 753
П. ТОМИ, Е. ЮОНАШ, Ф. ПОП
Применение хлористого натрия в качестве основы для анализа загрязнителей воды 761

М. Иенчу, Н. Панаит: **В связи с обезкремнением алюминатовых растворов**

В работе анализируют взаимодействие кремня и его составных с растворами алюмината, как в случае растворения бокситов, так и для случая алюминистых синтеров. Приводят также соображения по термодинамике реакций по взаимодействию двукальциевого кремнезема с щелочными растворами, а также и математические выражения по определению потерь глинозема, в случае когда в системе образуются гидрогранаты.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 706
Д.К. 688.8.677.494.745.32

В. Г. Водэ: **Применение регрессивного анализа в химии**

В работе приводят несколько применений регрессивного анализа в химии. Теоретическая часть содержит наиболее применяемые регрессивные уравнения, которые встречаются в химии сопровождаемые системой нормальных уравнений и соответствующие решения.
Применения относятся к теории нелинейной регрессии, как например, определение числа ионов оставшихся в газе после задержания ионизованного агента.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 719
Д.К. 54:51

М. Маринексу: **Количественный анализ при помощи зондов, от отложений сажи из пламени**

В работе приводят результаты применения метода количественного анализа, при помощи зондов, отложений сажи производимых диффузно-прокатным пламенем газом метаном и воздухом кривая распределения, зависимость от длины пламени, количества отложений сажи на зонде, в результате термодиффузиьонных процессов, наслоений и импакта, указывает на эффект совмещения этих частиц, которые в случае бурных процессов горения, приводит к загрязненниям. Импользование ряда металлических зондов и применение разницы потенциала в зоне производства этих частичек, дали возможность определить род электрической нагрузки, открыв таким образом возможность контроля их производства.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 724
Д.К. 543.06:543.874

И. Петрариу, П. Петрариу, О. Петреуш: **Адсорбция фенола на сильно основных макропористых анионообменниках**

Изучали оптимальные условия применения сильно основных макропористых анионообмеников типа I и II при деенолировании воды, а также и параметры которые содействуют адсорбции и дезсорбции фенола.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 727
Д.К. 661.185:628.543

И. А. Атанасиу: **Анодное растворение в волнообразном токе. I. Влияние свойств и концентрации электролита.**

На растворение в волнообразном токе влияют свойства и концентрация кислоты. В растворе HCl, растворение происходит интенсивнее чем в H_2SO_4 и H_3PO_4.
При повышенной концентрации кислоты получают большие скорости растворения. Одновременно повышзется и величина плотности критического тока пассивация. Зависимость анодного потенциала pH электролита равна E/pH 0,100 в.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 730
Д.К. 543.257.1:546.74

Гр. Попа, Б. Геафар, К. Лука: **Электрод с жидкой мембраной для дозирования аниона додицилсульфата**

Реализуется электрод с жидкой мембраной состоящий из раствора цетилгексил-диметил аммониевого додецилсульфата в нитробензоле на основе растительного угля.
Потенциал этого электрода зависит от конценттации ионов додецилсульфата в водном растворе, что позволяет применить потенциометрический метод этого иона. Метод применим для дозирования анионовых моющих веществ (на основе додецилсульфата) в отработанной и поверхностной воде. Пределы определения метода были установлены от 10^{-2} до 5.10^{-6} мол$^{-1}$, додецилсульфата

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 748
Д.К. 543.257.1:661.185.2

М. Мавродин-Тэрэбык: И. Онака, И. Солаколу. **Современные методы по контролю загрязнения воздуха.I.Определение азотных окисей.**

Работа приводит методы применяемые для определения концентрации окиси азота из атмосферного воздуха, из газов горения и выхлопных газов. Приводятся принципы и характеристики применяемых методов: прямая видимая спектрофотометрия, И. К. спектроскопия, гемогенная хемилюминесценция, газовая хроматография, электрохимические колориметрические и кислотные методы. Анализируются преимущества и недостатки каждого метода и приводится сравнительное изучение их возможности применения.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 753
Д.К. 543.06:661.98

QVF GLASTECHNIK GMBH
62 Wiesbaden-Schierstein, Schoßbergstraße 11
Telefon (06121) 2681, Telex 041-86694

Produsele Quickfit din sticla de silicat de bor sînt un ajutor pentru chimişti şi ingeneri chimişti în toată lumea la rezolvarea problemelor tehnice. Sticla de silicat de bor nu este rezistentă numai faţă de toate mediile, ea permite în plus un control direct al proceselor chimice şi satisface pe baza suprafeţii sale fără pori cerinţelor maximale în ceeace priveşte puritatea produselor. Sticla este din acest motiv materia ideală nu numai pentru laborator ci şi pentru numeroase procese de producţie.

Quickfit reprezintă un progres mare în construcţia aparatelor de sticlă.

Noi furnizăm:

- Coloane şi elemente des construcţie pentru coloane precum şi aparate din sticla de silicat de bor pentru extracţie, distilare, rectificare, absorpţie, ca de ex.
  - coloane pulsătoare cu fund găurit resp. cu umplătură
  - Rotating Disc Contactor
  - Graesser Contactor
  - Coloane cu fund în formă de clopot
  - Absorbitor pentru HCl, SO_3, SO_2 şi a.

  Aparate complete pentru producţie, laborator şi tehnică, ca de ex.
  - Vaporizatoare cu rotaţie
  - Aparate pentru distilarea apei
  - Vaporizatoare Sambay
  - Aparate de rectificare din sticlă şi email
  - Agitatoare mecanice
  - Pompe pentru aburi
- Pompe centrifugă rezistente la coroziune pentru toate ramurile industriale din sticlă, PTFE, şi pentru toate metalele nobile.
- Pompe des dozaj rezistente la coroziune.
- Armaturi din sticla de silicat de bor, între altele robinete de tot felul inclusiv supape de siguranţă, termometre rezistente, măsurătoare de curent, filtre pentru conducte şi instrumente regulătoare cu automatizare completă.
- Aparature didactice a tehnicei chimice pentru universităţi, şcoli profesionale, şi pentru centre de perfecţionare ale industriei.
- Sisteme complete de conducte din sticla de silicat de bor.

Vă informăm cu plăcere în cursul tîrgului international de mostre Nr. III la Bucureşti asupra posibilităţilor de construcţie ale aparatelor de sticlă.

Vă rugăm a ne vizita în
Hala A/3 (galerie)
Stand 409

QUICKFIT
aparate de sticlă
pentru tehnică și producție

INHALT

N. BĂRBULESCU, I. SEBE
Vom Methylen-Zyklobutan abgeleitete Spiroizoxazoline 695

A. BODOR, M. POPOVICI, R. SCHWARTZ D. BREAZU
Steriode (I) Synthese des 21-Azetoxy-3β 17α, 21-Trihydroxypregn-5-en-20-ons 699

F. URSEANU, R. VINTILĂ
Neue Kationen-Farbstoffe mit pyrazolantronakrydonischer Struktur für Polyakrylnitrilfasern 702

J. OLSZEWSKI
Heutiger Stand und die Entwicklungsaussichten der polnischen Chemie 704

M. IENCIU, N. PANAIT
Erwägungen in bezug auf die Entsilizierung der Aluminatlösungen 706

A. CUCUTACHE
Simmulation und Synthese der Wärmeflüsse in einer petrochemischen Anlage 711

V. GH. VODĂ
Anwendung der Regressionsanalyse in der Chemie 719

M. MARINESCU
Mengenanalyse der Russabsetzung aus Flammen mit Hilfe von Sonden 724

I. PETRARIU, P. PETRARIU, O. PETREUȘ
Absorbtion des Phenols auf stark basischen, makroporösen Ionenaustauschern 727

I. A. ATANASIU, M. CONSTANTINESCU
Anodische Auflösung des Ni in wellenartigem Strom (I) Einfluss der Beschaffenheit und Konzentration des Elektrolyts 730

G. MÎNDRU, A. MUNTEANU, E. POPESCU, A. ZUDA, FL. VASILIU, N. POPESCU-POGRION
Einfluss der Kaltbearbeitung auf das Korrosionsverhalten einiger rostfreien Austenitstähle 735

T. DENE, E. KRAFT, A. MATEESCU
Löslichkeit einiger Doppelsulfate mit Tl(I) 741

ANALYTISCHE CHEMIE

I. SÂRGHIE, S. FIȘEL
Extraktionsabtrennung und spektrophotometrische Bestimmung des Fe(III) mit Hexafluorazetylazeton 744

C. PĂTROIESCU, M. MATACHE
Im Zusammenhang mit der Farbreaktion zwischen Bi(III) und Pyronin G.. 746

GR. POPA, B. GEAFAR, C. LUCA,
Elektrode mit flüssiger Membrane für die Bestimmung des Dodezylsulfat-Anions 748

FR. ALBERT, E. BUTUCEANU
Konduktometrische Titration der Naphtylamine 751

M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA, I. SOLACOLU
Moderne Methoden für die Kontrolle der Luftverschmutzung(I) Nachweis der Stickstoffoxyde 753

P. TOMI, E. IUONAȘ, F. POP
Verwendung des Natriumchlorids als Träger für die Analyse der Wasserverschmtzungen 761

F. Urseanu, R. Vintilă: **Neue Kationen-Farbstoffe mit pyrazolantronakrydonischer Struktur für Polyakrylnitrilfasern**

Es wurden neue Kationen-Farbstoffe mit pyrazolantronakrydonischer Struktur synthetisiert. Zwecks Kauterisierung wurden die entsprechenden 1,9-Pyrazolantron-3,4-(N)-Benzakrydone mit Methylbenzolsulfonat methyliert. Ferner werden die durchgeführten Spektral- und Tinktorialanalysen dargelegt.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 702
D.K. 668.8:677.494.745.32

M. Ienciu, N. Panait: **Erwägungen in bezug auf die Entsilizinierung der Aluminatlösungen**

Es werden die Wechselwirkungen des Siliziumoxyds und dessen Verbindungen mit Aluminatlösungen sowohl bei der Auflösung der Bauxite als auch der Aluminiumsinter analysiert. Gleichzeitig wird die Thermodynamik der Wechselwirkungsreaktionen des Bikalziumsilikats mit alkalischen Lösungen sowie die mathematischen Ausdrücke erörtert, die einen Verlust an Aluminiumoxyd bestimmen, wenn sich im System Hydrogranate bilden.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 706
D.K.669.712

A. Cutcutache: **Simmulation und Synthese der Wärmeflüsse in einer petrochemischen Anlage**

Der Verfasser beschreibt ein mathematisches Modell, mit dessen Hilfe die Wärmebilanz simmuliert werden kann, um eine optimale Synthese des Schemas der Wärmeflüsse und eine Optimalgestaltung der Bilanzen zu erzielen. In besonderer Weise wurden jene Wärmezustände analysiert, die Veränderungen der Wärmeflüsse, unabhängig vom technologischen Prozess, bewirken. Auf diese Weise konnte die Zahl dieser Stadien wie auch die Verteilung der Wärmeflüsse im Schema festgelegt werden, wodurch eine Effizienzfunktion aufgestellt wurde, die die jährlichen Betriebsausgaben und Investitionen für das Netz der Wärmeflüsse bzw. Wärmestadien wiedergibt.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 711
D.K. 66.012.3

V. Gh. Vodă: **Anwendungen der Reggressionsanalyse in der Chemie**

Es werden eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten der Regressionsanalyse in der Chemie dargelegt. Im theoretischen Teil werden die üblichen Regressionsgleichungen angeführt, die in der Chemie anzutreffen sind, begleitet vom System der normalen Gleichungen und der entsprechenden Lösungen. Die Anwendung bezieht sich auf die Theorie der nichtlinearen Regression, wie z.B. die Bestimmung der Zahl der Ionen, die nach Einwirkung eines ionisierenden Mittels in einem Gas verbleiben.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 719
D.K. 54:51

M. Marinescu: **Mengenanalyse der Russabsetzung aus Flammen mit Hilfe von Sonden**

Die Arbeit umfasst die Ergebnisse, die bei der Untersuchung der Russabsetzung von wirbelfreien diffusen Methan-Luftflammen, durch die Mengenanalyse, mit Hilfe von Sonden erzielt wurden. Die Verteilungskurve der, an den Sonden abgesetzten Russmenge, als Folge der Wärmediffusion, Absetzung und Aufschlagwirkung, zeigt, im Verhältnis zur Länge der Flamme, einen Kummulationseffekt dieser Partikel, was, vor allem bei verwirbelter Verbrennung, zu einer Luftverschmutzung führt. Durch Verwendung metallischer Sonden und Anwendung einer Potentialdifferenz im Entstehnungsbereich der Russpartikel, konnte die Beschaffenheit der entsprechenden elektrischen Ladung bestimmt und so ihre Entstehung unter Kontrolle gebracht werden.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 724
D.K. 543.06:543.874

I. Petrariu, P. Petrariu, O. Petreuș: **Absorbtion des Phenols auf stark basischen, makroporösen Ionenaustauschern**

Es wurden die optimalen Anwendungsbedingungen der stark basischen Anionen, Typ I und II bei der Entphenolung des Wassers sowie die Parameter untersucht, die zur Absorbtion und Desorbtion des Phenols beitragen.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 727
D.K. 661.185:628.543

I. A. Atanasiu, M. Constantinescu: **Anodische Auflösung des Ni in wellenartigem Strom(I) Einfluss der Beschaffenheit und Konzentration des Elektrolyts**

Die Auflösung des Ni in wellenartigem Strom ist von der Beschaffenheit und der Konzentration der Säure beeinflusst. In HCl-Lösungen verläuft die Auflösung intensiver als in H_2SO_3 und H_3PO_3. Bei einer grösseren Konzentration der Säure wird eine grössere Auflösegeschwindigkeit erzielt. Gleichzeitig wächst auch der Wert der Dichte des kritischen Passivierungsstroms. Die Abhängigkeit des anodischen Potentials vom pH des Elektrolyts beträgt $\Delta E/\Delta pH = 0{,}100$ V.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 730
D.K. 543.257.1:546.74

Gr. Popa, B. Geafar, C. Luca, **Elektrode mit flüssiger Membrane für die Bestimmung des Dodezylsulfat-Anions**

Die Elektrode mit flüssiger Membrane besteht aus einer Lösung von Dodezylsulfat-Zetylhexyl-Ammoniumdimethyl in Nitrobenzol auf Holzkohlenträger. Das Potential dieser Elektrode ist unabhängig von der Konzentration des Dodezylsulfats in einer wässrigen Lösung, wodurch die Mĕglichkeit geschaffen wurde, eine Methode zur potentiometrischen Bestimmung dieses Ions zu entwickeln. Die Methode gestattet die Bestimmung der anionischen Detergentia (auf Dedezylsulfat-Basis) in den Abwässern und an der Oberfläche der Gewässer. Die Auswertungsgrenzen der Methode wurden von 10^{-2} bis $5 \cdot 10^{-}$ Mol. l^{-1} Dodezylsulfat angesetzt.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 748
D.K. 543.257.1:661.185.2

M. Mavrodin-Tărăbîc, I. Onaca, I. Soiacolu: **Moderne Methoden für die Kontrolle der Luftverschmutzung(I) Nachweis der Stickstoffoxyde**

Es werden die Methoden zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffoxyden in der Aussenluft, den Verbrennungs- und Auspuffgasen dargelegt. Die Prinzipien und Kennzeichen der angewandten Methoden werden angeführt: direkte Spektrophotometrie im Sichtbereich, Infrarot-Spektroskopie, homogene chemische Luminszenz, Gaschromatographie, elektrochemische Methoden, kolorimetrische und azidimetrische Methoden. Es werden die Vor- und Nachteile jeder einzelnen Methode analysiert und ihre Anwendungsmöglichkeiten untereinander verglichen.

Rev. Chim., **25**, nr. 9, 1974, p. 753
D.K. 543.06:661.98

SOMMAIRE

N. BĂRBULESCU, I. SEBE

Spiroïzoxazolines dérivées du méthylène-cyclobutène 695

A. BODOR, M. POPOVICI, R. SCHWARTZ, D. BREAZU

Stéroïdes. I. La synthèse de la 21-acetoxy-3 β, 17 α, 21-trihydroxypregn-5-en-20-one 699

F. URSEANU, R. VINTILĂ

Nouveaux colorants cationiques à structure pyrazolantronacrydonique pour fibres polyacrylonitriliques 702

J. OLSZEWSKI

La situation actuelle et les pérspectives de devéloppement de la chimie polonaise 704

M. IENCIU, N. PANAIT

Considérations sur le désiliciage des solutions d'aluminates 706

A. CUTCUTACHE

La simulation et la synthèse des flux thermiques dans une installation pétrochimique 711

V. GH. VODĂ

Applications de l'analyse de régression en chimie 719

M. MARINESCU

L'analyse quantitative à l'aide des sondes des dépôts de suie des flammes.... 724

I. PETRARIU, P. PETRARIU, O. PETREUȘ

L'adsorption du phénol sur des échangeurs d'ions fortement basiques macroporeux 727

I. A. ATANASIU, M. CONSTANTINESCU

La dissolution anodique du Ni en courant ondulé. I. L'influence de la nature et de la concentration de l'électrolyte.... 730

G. MÎNDRU, A. MUNTEANU, E. POPESCU A. ZUDA, FL. VASILIU, N. POPESCU-POGRION

L'influence de l'usinage à froid sur le comportement à la corrosion de certains aciers austénitiques inoxydables.. 735

T. DENE, E. KRAFT, A. MATEESCU

La solubilité de certains sulfates doubles au Tl. I 741

CHIMIE ANALYTIQUE

I. SÂRGHIE, S. FIȘEL

Separation par extraction et dosage spéctrophotometrique du Te(III) a l'aide de la hexa fluor-acétyle-acétone 744

C. PĂTROESCU, M. MATACHE

Au sujet de la réaction de couleur entre le Bi (III) et la pyronine G..... 746

GR. POPA, B. GEAFAR, C. LUCA,

Electrode à membrane liquide pour le dosage de l'anion dodécilesulfate .. 748

FR. ALBERT, E. BUTUCEANU

Titrage conductometrique des naphtyle-amines 751

M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA, I. SOLACOLU

Méthodes modernes pour le contrôle de la pollution de l'air. I. Détermination des oxydes d'azote 753

P. TOMI, E. IUONAȘ, F. POP

L'utilisation du chlorure de sodium comme support pour l'analyse des polluants de l'eau..... 761

F. Urseanu, R. Vintilă: **Nouveaux colorants cationiques à structure pyrazolantronacrydonique pour fibres polyacrylonitriliques**

On décrit des synthèses de nouveaux colorants cationiques à structure pyrazolantronacrydonique par méthylage pour quaternisation avec benzènesulfonate de méthyl du 1,9-pyrazolantron-3,4-(N)-benzacrydones correspondantes. On présente aussi les analyses spectrales et tinctoriales effectuées.

Rev. Chim. **25** nr. 9, 1974, p. 702
C.D. 668.8:677.494.745·32

M. Ienciu, N. Panait: **Considérations sur le désiliciage des solutions d'aluminates**

On analyse les interactions de la silice et de ses composants avec les solutions d'aluminate tant dans le cas de la dissolution des bauxites que dans celui des concrétions alumineuses.
On présente, en même temps, des considérations sur la thermodynamique des réactions d'interaction du silicate bicalcique avec les solutions alcalines, ainsi que les expressions mathématiques pour la détermination des pertes d'alumine, dans le cas où des hydrogranations se forment dans le système.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 706
C.D. 669.712

A. Cutcutache: **La simulation et la synthèse des flux thermiques dans une installation pétrochimique**

On présente un modèle mathématique qui permet de simuler les bilans thermiques en vue de la synthèse optimum du schéma des flux thermiques et de l'optimisation des bilans.
On a analysé tout particulièrement les stades thermiques qui produisent des modifications de flux thermiques indépendamment du processus technologique.
On a pu établir le nombre de ces stades, ainsi que la répartition des flux thermiques dans le schéma, de manière à minimiser une fonction d'efficience représentant les frais annuels d'exploitation et les nvestissements afférents au réseau de flux thermiques et, respectivement, aux stades thermiques.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 711
C.D. 66.012.3

V. Gh. Vodă: **Applications de l'analyse de régression en chimie**

On présente quelques applications de l'analyse de régression en chimie. La partie théorique contient la présentation des équations de régression les plus fréquemment rencontrées en chimie, ainsi que le système d'équations normales et les solutions respectives.
Les applications concernent la théorie de la régression non-linéaire, comme, par exemple, la détermination du nombre d'ions restés dans un gaz après l'action d'un agent ionisant.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 719
C.D. 54:51

M. Marinescu: **L'analyse quantitative à l'aide des sondes des dépôts de suie des flammes**

L'article présente les résultats de l'utilisation de la méthode de l'analyse quantitative, à l'aide des sondes, des dépôts de suie produits par les flammes diffusives laminaires de gaz méthane-air. La courbe de répartition en fonction de la longueur de la flamme, des quantités de suie déposées sur les sondes à la suite des processus de thermodiffusion, sédimentation et impact, indique un effet de cumulation de ces particules qui, notamment dans le cas des processus turbulents de combustion, aboutit à la pollution. Par l'utilisation de certaines sondes métalliques et l'application d'une différence de potentiel dans les zones de production de ces particules, on a créé la possibilité de déterminer la nature de la charge électrique attachée, ouvrant ainsi la possibilité d'en contrôler la production.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 724
C.D. 543.06:543.874

I. Petrariu, P. Petrariu, O. Petreuș: **L'adsorption du phénol sur des échangeurs d'anions fortement basiques macroporeux**

On a étudié les conditions optimums d'utilisation des échangeurs d'anions fortement basiques du type I et II au déphénolage des eaux, ainsi que les paramètres qui concourent à l'adsorption et à la désorption du phénol.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 727
C.D. 661.185:628.543

I. A. Atanasiu, M. Constantinescu: **La dissolution anodique du Ni en courant ondulé. I. L'influence de la nature et de la concentration de l'électrolyte**

La dissolution du Ni en courant ondulé est influencée par la nature de la concentration de l'acide. Dans les solutions de HCl, la dissolution est plus intense que dans H_2SO_4 et H_3PO_4.
A des concentrations plus grandes de l'acide, on obtient des vitesses de dissolution plus grandes. Dans le même temps, la valeur de la densité du courant critique de passivation augmente elle-aussi. La dépendance du potentiel anodique du H de *p*l'électrolyte est $\Delta E/\Delta p\mathrm{H} = 0{,}100$ V.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 730
C.D. 543.257.1:546.74

Gr. Popa, B. Geafar, C. Luca; **Electrode à membrane liquide pour le dosage de l'anion dodécilesulfate**

On a réalisé un électrode à membrane liquide formée d'une solution de dodécilsulfate de cétylhexyl diméthyl ammonium en nitrobenzène sur support de charbon de bois. Le potentiel de cet électrode dépend de la concentration des ions dodécilesulfate dans une solution aqueuse, ce qui a permis de mettre au point une méthode pour la détermination potentiométrique de cet ion. La méthode est utile pour le dosage des détergents anioniques (à base de dodécilesulfate) dans les eaux usées et de surface. Les limites d'appréciabilité de la méthode ont été établies de 10^{-2} à 5.10^{-2} mol. l^{-2} dodécilesulfate.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 748
C.D. 543.257.1:661.185.2

M. Mavrodin-Tărăbîc, I. Onaca, I. Solacolu: **Méthodes modernes pour le contrôle de la pollution de l'air. I. Détermination des oxydes d'azote**

L'article présente les méthodes utilisées pour déterminer la concentration des oxydes d'azote de l'air atmosphérique, des gaz de combustion ou d'échappement. On expose les principes et les caractéristiques des méthodes utilisées, à savoir spectrophotométrie directe en visible, spectroscopie I.R., chimiluminiscence homogène, chromatographie à gaz, méthodes électrochimiques, colorimétriques et acidimétriques. On analyse les avantages et les désavantages de chaque méthode et on présente une étude comparative de leurs possibilites d'application.

Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 753
C.D. 543.06:661.98

PROIECTUL DE DIRECTIVE ALE CONGRESULUI AL XI-lea AL PARTIDULUI COMUNIST ROMÂN

cu privire la planul cincinal 1976—1980 și liniile directoare ale dezvoltării economico-sociale a României pentru perioada 1981—1990

Extrase privind dezvoltarea industriei chimice

In conformitate cu orientările de bază stabilite pentru perioada 1976—1980, un ritm mai rapid de creștere vor înregistra ramurile menite să asigure valorificarea superioară a resurselor materiale — construcțiile de mașini și chimia — care, în 1980, vor însuma aproape jumătate din producția industrială a țării.

Industria chimică va cunoaște o puternică dezvoltare în vederea valorificării superioare a resurselor de materii prime interne și fabricării unei game largi de produse corespunzător nevoilor economiei naționale. În 1980 producția industriei chimice va fi de 1,6—1,8 ori mai mare decît în 1975.

★

Se va dezvolta în continuare în ritm intens petrochimia, asigurîndu-se o prelucrare superioară a țițeiului, gazelor și celorlalte materii prime.

★

În perioada 1976—1980 producția de fire și fibre sintetice va crește de aproape două ori, pentru a înlocui într-o măsură mai mare fibrele naturale.

★

În cincinalul 1976—1980 producția de mase plastice va crește de circa două ori fiind orientată îndeosebi spre înlocuitori ai metalului, lemnului, pieilor naturale și materialelor de construcție.

★

În perioada 1976—1980 producția de cauciuc sintetic va spori de 2,5—2,7 ori, punîndu-se accent pe fabricația cauciucului poliizoprenic.

★

Se va asigura dezvoltarea sectoarelor de prelucrare, majorîndu-se substanțial producția de anvelope, articole tehnice din cauciuc, produse din materiale plastice.

★

La producția de îngrășăminte chimice se va urmări asigurarea necesarului agriculturii în condițiile realizării unui raport corespunzător între elementele nutritive — azot, fosfor, potasiu. Totodată, se va asigura satisfacerea necesităților de biostimulatori, insecticide și erbicide, fabricîndu-se în țară și produsele intermediare.

★

O atenție deosebită va fi acordată chimiei de sinteză fină și de mic tonaj, producției de coloranți și pigmenți organici, de auxiliari pentru industrie, precum și produselor cosmetice.

★

Se va asigura dezvoltarea accentuată a producției de medicamente, extinzîndu-se, totodată, gama de sortimente prin sinteza și biosinteza unor produse cu efect terapeutic ridicat și spectru larg de acțiune, precum și prin valorificarea extractelor din plante medicinale și a celor din subproduse animaliere. O dezvoltare importantă va cunoaște producția de catalizatori, schimbători de ioni, reactivi, hîrtie și pelicule fotosensibile.

★

În industria chimică cercetarea științifică se va dezvolta, în continuare, în domeniul producerii gazelor sintetice energetice, al noilor surse de energie, înlocuitorilor sintetici, catalizatorilor, al îmbunătățirii calității produselor, reducerii consumului de materiale și energie, producerii de noi sortimente de cauciuc sintetic, fire și fibre cu caracteristici superioare, tipuri noi de polimeri și copolimeri, îngrășăminte complexe organo-minerale, elaborării unor tehnologii noi de prelucrare primară și secundară a țițeiului, realizării de noi produse anorganice și noi tipuri de detergenți, noi medicamente și antidăunători, biostimulatori, obținerea de metale rare și pure.

★

În industria chimică tehnologiile noi ce se vor aplica în cincinalul următor vor reprezenta peste 30% din totalul tehnologiilor noi și perfecționate pe economie.

★

Industria chimică se va situa în continuare printre ramurile cu cele mai înalte ritmuri de creștere. Se va dezvolta cu prioritate industria petrochimică, a cărei pondere va reprezenta în 1990 trei sferturi din producția acestei ramuri.

★

Creșteri accentuate se vor realiza la produse cu eficiență superioară, produse de sinteză organică, cauciuc sintetic, fibre și fire chimice, materiale plastice și rășini sintetice, anvelope și articole tehnice din cauciuc.

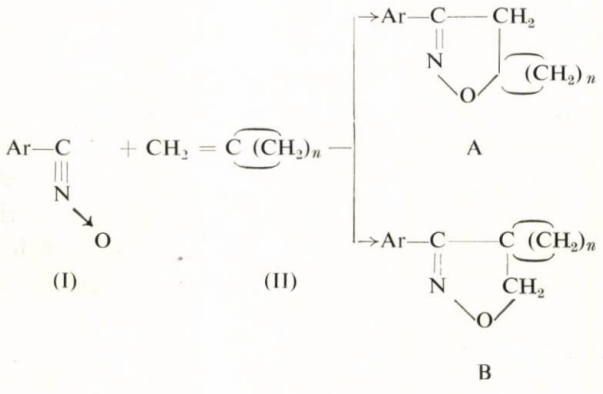
★

Pentru satisfacerea superioară a nevoilor agriculturii, producția de îngrășăminte chimice va spori în 1990. de aproape trei ori față de 1975; vor fi acoperite necesitățile interne de antidăunători și biostimulatori.

N. Bărbulescu și I. Sebe

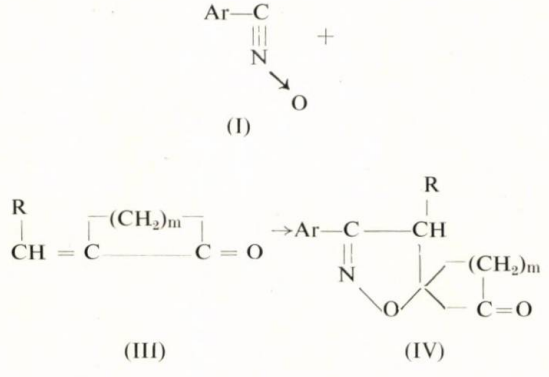
Spiroizoxazoline derivate de la metilenciclobutan

Prin reacția de cicloadiție 1,3-dipolară a nitriloxizilor (I) cu metilencicloalcanii (II) pot rezulta compuși spiranici de tipul *A* sau de tipul *B*:



(I) (II) A B

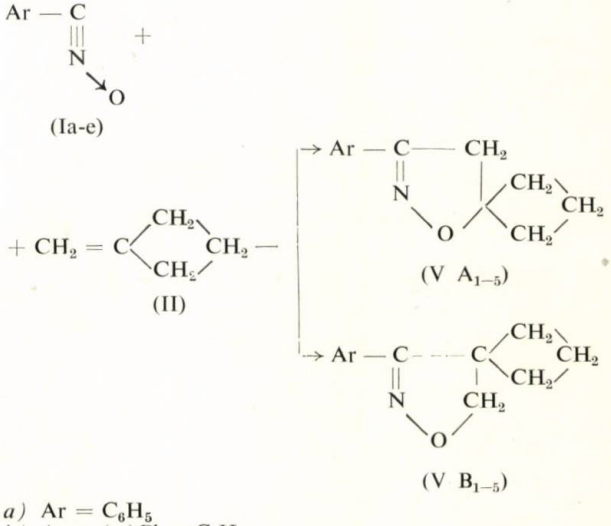
Cetonele ciclice α, β-nesaturate (III) (m = 3,4,5) adiționează nitriloxizi, rezultînd cetone izoxazolinice spiranice unitare (IV), corespunzătoare tipului *A* [1]:



(I) (III) (IV)

De asemenea, metilenciclopentanul, metilenciclohexanul și metilenciclohеptanul adiționează nitriloxizi, ducînd la spirani de tipul *A* [2].

În lucrarea de față, s-au studiat reacțiile de cicloadiție a unor nitriloxizi aromatici ((Ia), Ar = C_6H_5; (Ib), Ar = (m)Cl—C_6H_4—; (Ic), Ar = (p)Cl—C_6H_4—; (Id), Ar = (m)O_2N—C_6H_4—; (Ie), Ar = (p)O_2N—C_6H_4—) la metilenciclobutan, în scopul stabilirii structurii spiranilor rezultați (V_A) sau (V_B) și al obținerii unor aminoalcooli, prin reducerea acestora cu hidrură de litiu și aluminiu:



(Ia-e) (II) ($V\ A_{1-5}$) ($V\ B_{1-5}$)

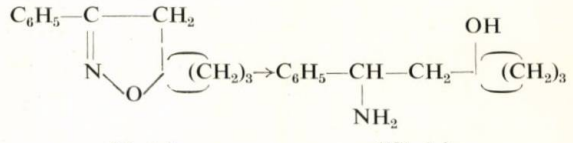
a) Ar = C_6H_5
b) Ar = (m)Cl — C_6H_4 —
c) Ar = (p)Cl — C_6H_4 —
d) Ar = (m)O_2N — C_6H_4 —
e) Ar = (p)O_2N — C_6H_4 —

Spiranii ($V\ A_{1-5}$) obținuți prin cicloadiția nitriloxizilor (Ia-e) la metilenciclobutan sînt unitari, ceea ce s-a demonstrat prin cromatografie în strat subțire.

Din spectrele R.M.N. ale acestor derivați, se poate trage concluzia că, și în acest caz, cicloadiția 1,3-dipolară a dus la un compus izoxazolinic de tipul A. În figura 1 este redat spectrul R.M.N. al spiranului ($V\ A_1$), din care se observă semnalul sub formă de singlet la $\delta = 3{,}27-3{,}43$ p.p.m., specific protonilor vecini grupării $>C=N-$.

În cazul în care cicloadiția ar fi dus la un spiran de tipul B, poziția acestui singlet, datorită vecinătății atomului de oxigen, ar fi trebuit să fie la o valoare mai mică a cîmpului (aproximativ 4 p.p.m.).

Prin reducerea cu hidrură de litiu și aluminiu [3] *a* spiranului ($V\ A_1$), se obține un aminoalcool unitar ($VI\ A_1$) (1-(β-fenil-β-amino)-etilciclobutanolul) din al cărui spectru R.M.N. (fig. 2) rezultă că acesta este 3-fenil-Δ2-izoxazolin-5-spirociclobutan, corespunzînd tipului A:



($V\ A_1$) ($VI\ A_1$)

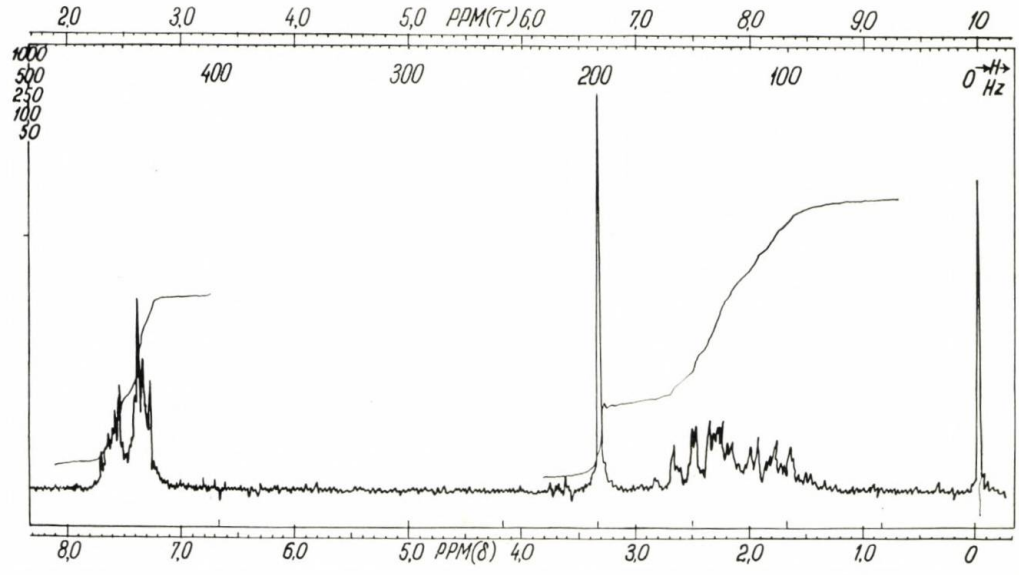


Fig. 1. Spectrul R.M.N. al spiranului VA_1 în CCl_4

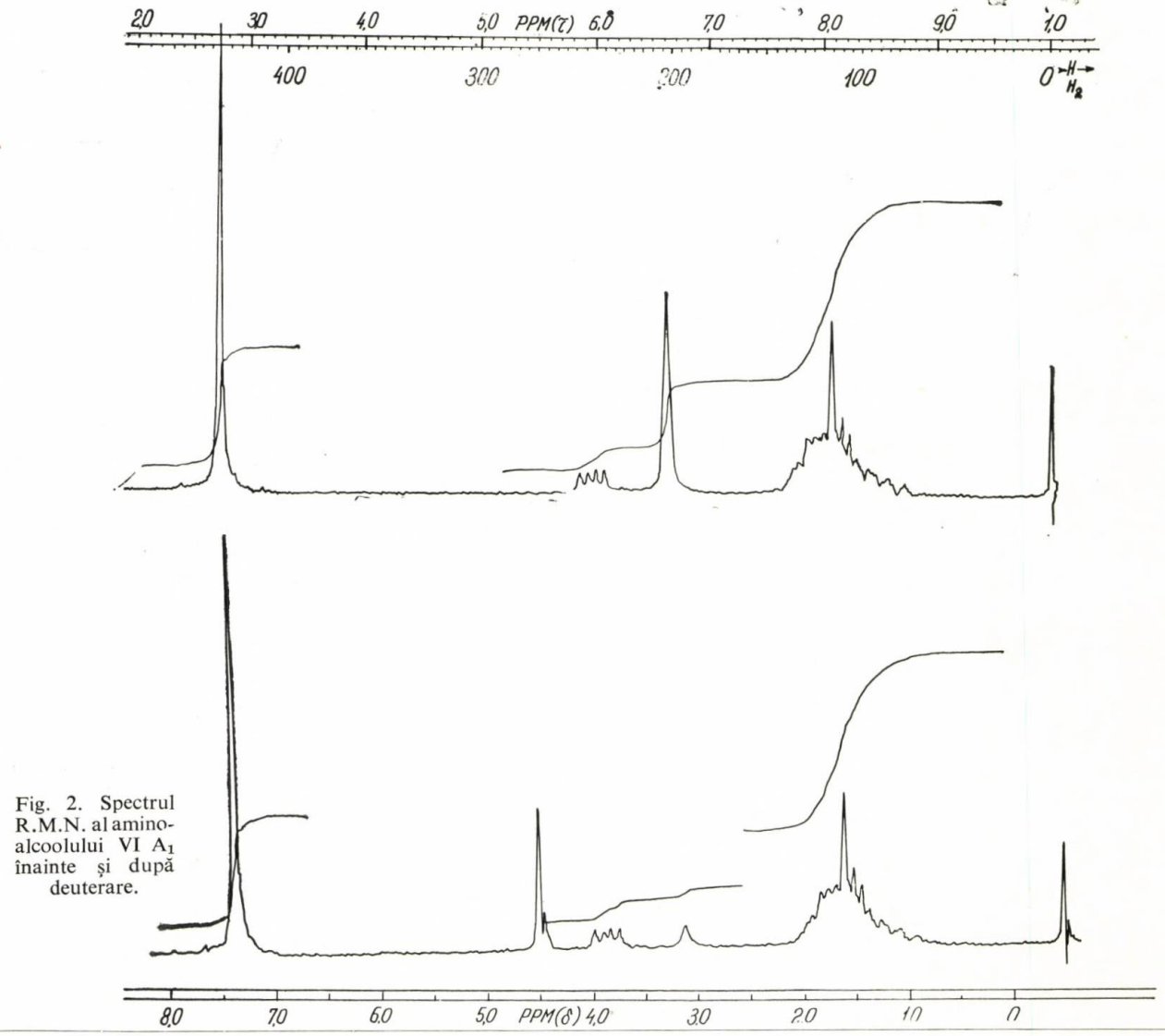


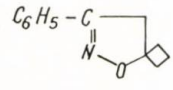
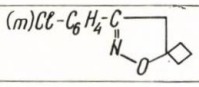
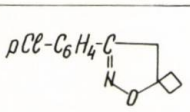
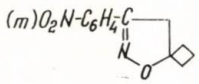
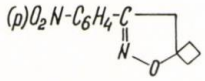
Fig. 2. Spectrul R.M.N. al aminoalcoolului VI A_1 înainte şi după deuterare.

În spectrul R.M.N. al aminoalcoolului (VI A_1), efectuat în CCl_4, semnalul, sub formă de singlet de la $\delta = 3{,}40$ p.p.m., corespunzător a trei protoni, dispare prin deuterare, fiind atribuit protonilor din grupările $—NH_2$ şi —OH.

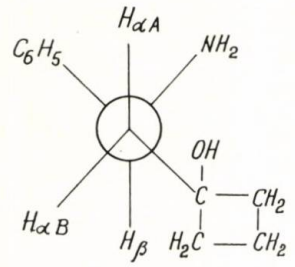
Semnalul, sub formă de cuartet de la 4,05 p.p.m (δ) corespunde protonului Hβ al aminoalcoolului (VI A_1).

Ţinînd seama de faptul că atomul de azot este legat de atomul de oxigen în sistemul izoxazolinic,

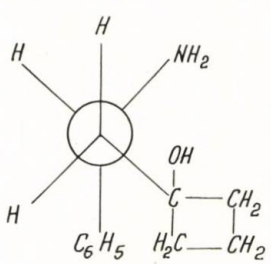
Tabela 1

Nr. crt.	Formule / Vibrații I.R. în cm⁻¹	Vibrațiile fenilului ν C—H	ν C—C vibr. de inel	δ C—H în afara pl.	Vibrațiile —CH₂ ν C—H sim.	ν C—H asim.	δ C—H	ν C=H	ν N—O	ν O—C	Vibrații NO₂ ν NO₂ sim.	ν NO₂ asim.
1		3080	1450 1600	825 895 800 765	2885 2860	2962	860 922	1460 1660	1368	1102	—	—
2		3010	1410 1440	760 790	2865	2965	880 920	1605	1355	1110	—	—
3		3000	1409 1500 1600	840 795 710 735	2890	2960 2996	840 910	1640 1600	1360	1100	—	—
4		3010	1405 1525 1604	855 870 710 760	2860 2890	2960 3004	855 870 922 935	1605	1352	1115	1325	1580
5		3010	1410 1540 1600	815 885 735 750	2860 2890	2960 3004	815 885 930	1642	1360	1101	1325	1490

prin scindarea acestei legături și prin hidrogenarea legăturii $\rangle C=N-$ se pot forma doi conformeri (VI-a) (trans) și (VI-b) (cis).



Conformer trans (VI-a)



Conformer cis (VI-b)

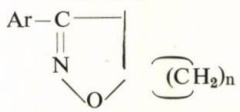
Aminoalcoolul rezultat este conformerul trans (VI-a) întrucît semnalul protonului Hβ apare sub formă de cuartet, ceea ce demonstrează că cei doi protoni Hα nu sînt echivalenți.

Spectrele I.R. (tabela 1) ale compușilor (V_{1-5}) în regiunea 1250—2000 cm^{-1} confirmă prezența grupei aril conjugată cu gruparea $\rangle C=N-$ a ciclului izoxazolinic [4], iar gruparea $\rangle C=N-$ apare în toți compușii la circa 1660 cm^{-1}, în concordanță cu absorbția specifică a acesteia [5].

În spectrele U.V. (fig. 3) este prezentă banda K corespunzătoare absorbției benzenoide [6] la 249 ± 4mμ log ε = 4,1, deplasată batocrom în domeniul 265 ± 5 pentru (V A_{1-4}) și la 310 mμ pentru (V A_5), pe de o parte datorită conjugării cu gruparea $\rangle C=N-$ și substituenților din nucleul benzenic, iar pe de altă parte, efectului batocrom al ciclului butanic [7].

În tabela 2 se prezintă, comparativ, spiroizoxazolinele derivate de la metilenciclobutan și de la metilencicloalcani superiori.

Tabela 2



Ar	n	Compusul	Randament, %	T.t.	Ref. bibl.
C_6H_5 —	3	V A_1	cantitativ	94—95	—
(m)Cl—C_6H_4—	3	V A_2	56	63	—
(p)Cl—C_6H_4—	3	V A_3	63	121	—
(m)O_2N—C_6H_4	3	V A_4	81	116	—
(p)O_2N—C_6H_4—	3	V A_5	84	139	—
C_6H_5—	4	V A_6	cantitativ	79,5—80	3
C_6H_5—	5	V A_7	81	84—84,5	3
(p)Br—C_6H_4—	5	V A_8	85,5	104—105	3
(m)O_2N—C_6H_4—	5	V A_9	63,5	84—86	3
(p)O_2N—C_6H_4—	5	V A_{10}	68	145—147	3
C_6H_5—	6	V A_{11}	69,5	67—68	3

Partea experimentală

Cromatografia în strat subțire a cicloaducților a fost făcută pe suport de silicagel, folosind ca eluent benzenul, iar ca revelator, vaporii de iod.

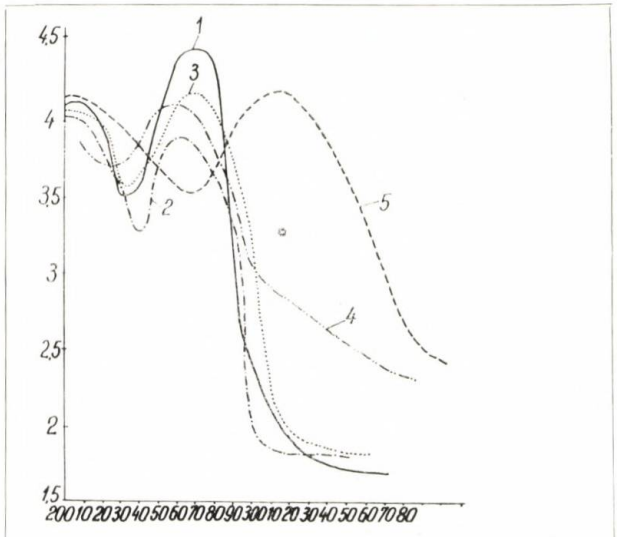


Fig. 3. Spectrele U.V. ale spiranilor VA_{1-5}:
1 — VA_1; 2 — VA_2; 3 — VA_3; 4 — VA_4; 5 — VA_5.

Spectrele R.M.N. au fost înregistrate la un spectrometru Varian A_{60-A}

Spectrele I.R. au fost înregistrate la un spectrometru UR-20 Carl-Zeise Jena, iar spectrele U.V. la un spectrometru Beckmann D.B.

Analiza cromatografică s-a făcut cu un cromatograf de gaze Fractovap seria G model G.T. Carlo-Elba cu înregistrator Speedomax și integrator model 75.

1. **Sinteza metilenciclobutanului** s-a făcut plecînd de la tetrabrompentaeritrită [8], utilizînd tehnica dată de W. Shand, V. Schomaker și R. J. Fischer [9], cu unele modificări făcute de J. M. Conia, P. Leriverend și J. Ripoll [10]. S-a obținut metilenciclobutan de puritate 80%, cu randament de 85%. Analiza cromatografică folosind coloană cu fază staționară de di(2-etil-hexil)-sebacat, gaz purtător azotul, cu debitul de 13 ml / min., iar temperatura de 45°C în camera coloanelor a arătat că o probă de metilenciclobutan brut conține: 80% metilenciclobutan, 8% 1-metilciclobutenă, 8% spiropentan și 4% alcool etilic. După distilare prin coloană Vigreaux de 40 cm lungime, s-a obținut metilenciclobutan aproape pur.

2. **Reacțiile arilnitriloxizilor cu metilenciclobutanul**

Pentru toate reacțiile s-a folosit aceeași tehnică, după cum urmează:

Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu pîlnie de picurare, agitator mecanic și tub cu clorură de calciu, se introduce o soluție eterică anhidră de clorură arilhidroxamică și metilenciclobutan, în raport molar 1:3, răcită la 0—10°C. Se adaugă apoi, cu picătura, timp de două ore sub agitare, cantitatea corespunzătoare de trietilamină diluată cu eter. Se lasă sub agitare la temperatura camerei încă două ore. Precipitatul format se filtrează la trompă, se spală cu apă, cînd se dizolvă integral clorhidratul de trietilamină rezultat.

Soluția eterică se concentrează la sec, cînd se obține un produs uleios sau solid.

Prin adaos de alcool metilic, în toate cazurile se obțin cristale incolore sau galbene. Substanțele respective au fost recristalizate din alcool metilic.

Punctele de topire sînt prezentate în tabela 2 și analizele de azot în tabela 3.

Tabela 3

Compusul	Formula moleculară	N%	
		calculat	găsit
V A_1	$C_{12}H_{13}ON$	7,48	7,69
V A_2	$C_{12}H_{12}ONCl$	6,32	6,59
V A_3	$C_{12}H_{12}ONCl$	6,32	6,34
V A_4	$C_{12}H_{12}O_3N_2$	12,07	12,26
V A_5	$C_{12}H_{12}O_3N_2$	12,07	12,46

3. **Reducerea 3-fenil-Δ^2,-izoxazolin-spirociclobutanului (V A_1) cu hidrură de litiu și aluminiu**

Într-un balon cu două gîturi de 1 litru, prevăzut cu refrigerent ascendent, tub cu clorură de calciu și pîlnie de picurare, se introduc 350 ml eter etilic anhidru și 10 g (0,26 moli) $LiAlH_4$, la care se adaugă, cu picătura, timp de o oră 10g (0,053 moli) 3-fenil-Δ^2-izoxazolin-spirociclobutan, dizolvat în 300 ml eter etilic anhidru. După o refluxare de 3 ore și repaus peste noapte, soluția colorată în verde se refluxează timp de 12 ore și se adaugă apoi la rece și treptat 50 ml alcool metilic, pentru descompunerea aminoalcoolatului de litiu și aluminiu. Descompunerea se definitivează prin încălzire încă 15 min, cînd precipitatul devine complet incolor, apoi se filtrează hidroxidul de litiu și aluminiu. Precipitatul se extrage de mai multe ori cu 300 ml eter etilic la reflux.

Extractul eteric se evaporă pe baie de apă la sec, obținîndu-se un produs cristalin, incolor, cu p.t. 70—72°C. După recristalizare din benzină de extracție, se obține 1-(β-fenil-β-amino)-etil-ciclobutanolul, un produs incolor pufos cu p.t. = 73—74°C; Rdt. = 83,5%.

Analiză

$C_{12}H_{17}ON$ N% calc. = 7,33
găsit. = 7,16

Concluzii

Prin cicloadiția nitriloxizilor (I_{a-e}) la metilenciclobutan, s-au obținut spiroizoxazolinele (V A_{1-5}), caracterizate prin spectre I.R., R.M.N. și U.V.

Prin reducerea cu hidrură de litiu și aluminiu a spiroizoxazolinei (V A_1) s-a obținut aminoalcoolul (VI A_1), ceea ce denotă că atomul de oxigen s-a fixat la atomul de carbon din ciclul butanic.

Bibliografie

1. Bărbulescu, N. și Quilico, A.: Gazz. Chim. Ital. **91**, 1961, p. 326.
2. Grünanger, P. și Langella, M. R.: Gazz. Chim. Ital. **91**, 1961, p. 1 112.
3. Perold, G. W. și F. V. K. von Reiche: J. Amer Chem. Soc. **79**, 1957, p. 465.
4. Perold, G. W. și F. V. K. von Reiche: J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1957, p. 462.
5. Avram, M. și Mateescu, Gh.: „Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică". Ed. tehnică, București, 1966.
6. Ley, H. și Winchen, H.: Ber. 67, 1934, p. 508.
7. Wren, J. J.: J. Chem. Soc., 1956, p. 2 208.
8. *** Sintezî organiceschih preparatov 4, 1953, p. 448.
9. Shand, W., Schomaker, J. V. și Fischer, R. J.: J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1944, p. 636.
10. Conia, J. M., Seriverend, R. și Ripoll, J.: Bull. Soc. Chim., 1961, p. 1 803.

A. Bodor, Mariana Popovici, R. Schwartz şi D. Breazu

Steroizi. I. Sinteza 21-acetoxi-3β, 17α, 21-trihidroxipregn-5-en-20-onei

21-Acetoxi-3β, 17α, 21-trihidroxipregn-5-en-20-ona [1, 2, 3] (VII) este un intermediar important în sinteza unor corticosteroizi cu acţiune terapeutică, cum ar fi hidrocortizona, cortizona, prednisolona. Avînd în vedere valoarea sintetică deosebită a acestei substanţe, au fost propuse mai multe metode de preparare, dintre care acelea care pornesc din 16-dehidropregnenolon-3β-acetat (I) se realizează cu randamente bune. În majoritatea cazurilor, schema de sinteză implică prepararea 3β, 17α-dihidroxipregn-5-en-20-onei din dehidropregnenolon-3β-acetat (I), care, acetoxilată în poziţia 21, dă substanţa VII. Acetoxilarea se realizează fie prin iodurare directă în poziţia 21, a substanţei V, urmată de schimbarea iodului cu acetat [4], fie prin bromurare şi acetoxilare în poziţia 21, după o prealabilă protejare a legăturii 5, 6 sub formă de dibromderivat [5]. Această metodă a fost folosită cu succes de Ringold [5], la acetoxilarea pregnendiolonei (V), protejată în poziţia 3 sub formă de formiat sau acetat. Acetoxilarea prin bromurare în poziţia 21, în cazul derivatului (V) neprotejat nu a reuşit. Percy descrie acetoxilarea în poziţia 21, prin bromurare, fără să specifice însă calitatea substanţei obţinute [3].

În prezenta lucrare s-au studiat posibilităţile de îmbunătăţire a obţinerii pregnendiolonei (V), prin reducerea fazelor intermediare, cît şi reacţia de acetoxilare în poziţia 21, la substanţa (V) cu gruparea hidroxilică liberă în 3. Succesiunea reacţiilor este următoarea: epoxidarea legăturii 16—17 din (I), urmată de scindarea ciclului epoxidic introdus cu acid bromhidric şi acetoxilarea simultană în 3, obţinîndu-se acetoxibromhidrina III. Prin hidrogenoliza bromhidrinei în prezenţa catalizatorului Pd pe cărbune şi dezacetilarea în 3 rezultă pregnendiolona (V).

Epoxidarea decurge conform datelor din literatură [6], cu un randament de 94—96%. Transformarea epoxipregnenolonei (II) în acetoxibromhidrină (III) poate fi îmbunătăţită faţă de metodele cunoscute. Aceste metode dau acetoxilarea şi scindarea în două faze distincte, cu un randament de 94% pentru prima şi 95—96%, pentru cea de a doua fază [7, 8]. Dacă cele două faze se efectuează într-un singur proces, fără izolarea intermediarului, atunci randamentul creşte la 98% faţă de epoxipregnenolonă. Pentru scindare, se foloseşte acid bromhidric în apă şi anhidridă acetică pentru acetoxilare. Cromatograma în strat subţire a produsului arată prezenţa într-o proporţie neglijabilă (2—3%) a bromhidrinei neacetilate (IV). Această substanţă nu afectează sinteza, deoarece după reacţia de hidrogenoliză se efectuează scindarea acetatului din 3. Randamentul reacţiei este 97—98%, superior celor cunoscute în literatură. (De altfel, este recomandabilă folosirea acetoxibromhidrinei la reacţia de hidrogenoliză, deoarece are o solubilitate mai mare decît (IV), iar produsul hidrogenolizat se izolează mai uşor, tot din această cauză).

Reacţia de hidrogenoliză se efectuează mai ales în prezenţa catalizatorului Pd pe cărbune sau pe alte suporturi [7, 9, 10]. Randamentul reacţiei, cînd se lucrează la presiune normală, se situează între 80—88%, fără dezacetilare în poziţia 3. Prin folosirea unui catalizator de Pd activat, obţinut în urma unei prehidrogenări a clorurii de paladiu [11], randamentul global (cel al hidrogenolizei şi cel al dezacetilării) ajunge la 85%, obţinîndu-se pregnendiolona cu p.t. 264—267°C. În cazul unei hidrogenări incomplete, după dezacetilare, apar doi produşi, epoxipregnenolona (II) şi pregnendiolona (V) (bromhidrina nehidrogenată sub acţiunea carbonatului de potasiu, prin eliminarea bromului din poziţia 16, se transformă în II).

Introducerea acetatului în 21 are ca primă fază protejarea legăturii duble 5—6 cu un mol de brom, urmată de reacţia de 21 bromurare cu cel de al doilea mol. Se obţine 5α, 6β, 21-tribromopregnan-3β, 17α-diol-20-ona cu p.t. = 115—119°C. În cazul 16β-brom-17α, 3β-dihidroxipregn-5-en-20-onei [13] (VIII) de asemenea, se petrece bromurarea în poziţia 21, obţinîndu-se 5α, 6β, 16β, 21-tetrabromo-3β, 17α-dihidroxipregnan-20-ona, cu un randament de 77%. Prin tratarea cu iodură de sodiu (2 moli) a tribromderivatului în acetonă, urmată de reacţia cu acetat de potasiu, în prezenţa acidului acetic, rezultă substanţa (VII) cu p.t. = 185—195°C. Recristalizarea din acid acetic ridică punctul de topire la 215—218°C. Soluţiile mume de la tribromurare, tratate cu Zn şi acid acetic în metanol, se debromurează, printre

produşi putîndu-se identifica epoxipregnenolona şi pregnendiolona. Acetoxibromhidrina în condiţii asemănătoare dă 16-dehidropregnenolon-3β-acetatul (I), identificat prin spectru I.R. şi punct de topire.

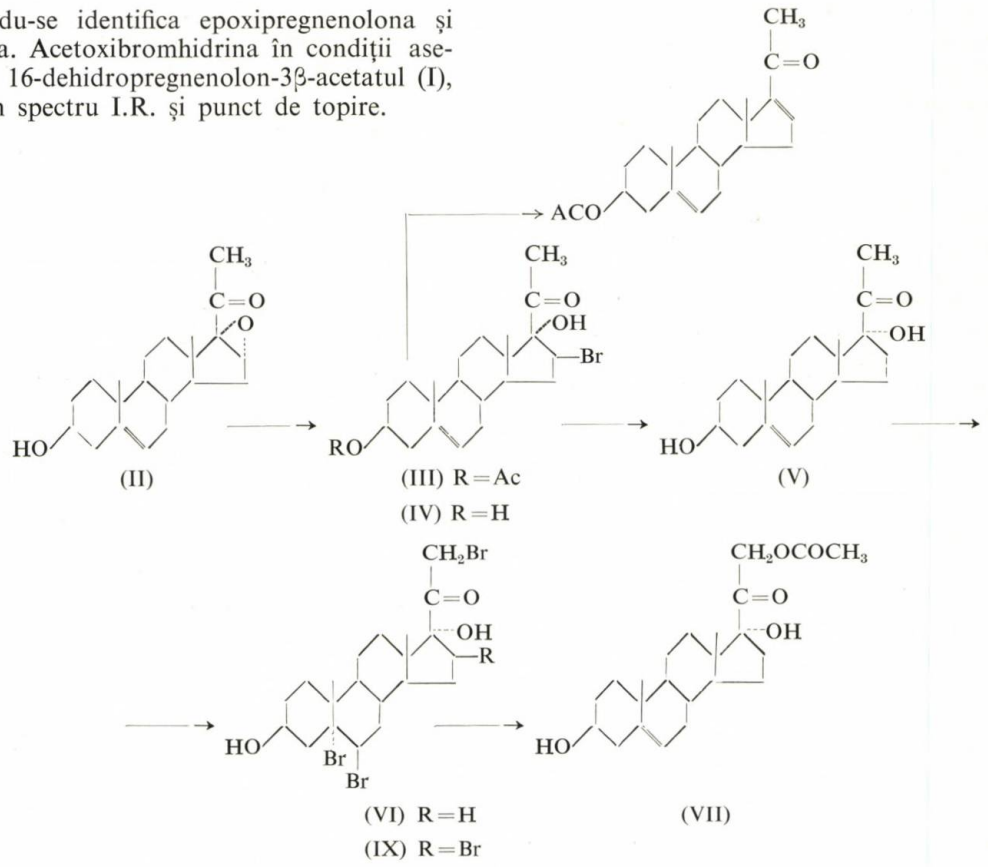


Fig. 1. Schema de sinteză a 21-acetoxi-3β,17α,21-trihidroxi-pregn-5-en-20-onei.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Prepararea a 16β-brom-3β, 17α-dihidroxipregn-5-en-20-on-3β-acetatului (III)

Se suspendă 200 g epoxipregnenolonă (II) în 612 ml acid acetic şi, sub agitare, la temperatura camerei, se picură 124 ml HBr 40% soluţie apoasă. După terminarea adăugării, se observă formarea unei soluţii de culoare galben-roşcată. Se răceşte soluţia la 10—14°C şi se adaugă prin picurare 470 ml anhidridă acetică, timp de 20—30 min în aşa fel, încît temperatura să nu depăşească 30°C. După 30 min se observă formarea unui precipitat. Se mai adaugă încă 106 ml anhidridă şi 160 ml acid acetic prin picurare. După o agitare de 4 ore, amestecul se toarnă pe apă cu gheaţă. Precipitatul format se filtrează, se spală cu apă pînă la neutru, iar apoi, cu metanol apos. După uscare, se obţin 264—265 g acetoxibromhidrină cu p.t. = 157—160°C (R = 97—98%).

Br calculat: 17,6%; Br. găsit: 17,8%

Prepararea 3β, 17α-dihidroxipregn-5-en-20-onei (pregnendiolonă (V))

Se solvă 42,42 g acetoxibromhidrină (III) în 2,34 l metanol şi se adaugă catalizatorul Pd pe cărbune, activat printr-o hidrogenare prealabilă. Activarea catalizatorului se face prin barbotarea hidrogenului printr-o suspensie de 9 g $PdCl_2$ pe cărbune în 150 ml metanol la temperatura camerei, urmată de o spălare a catalizatorului cu acelaşi solvent, pînă la neutru.

Se barbotează hidrogen, sub agitare timp de 7 ore. În primele 20—30 min, se picură în amestec o soluţie formată din 8 g acetat de amoniu în 90 ml metanol. Se filtrează catalizatorul, se extrage de cîteva ori cu metanol cald şi apoi se filtrează din nou. Filtratele reunite se aduc la fierbere şi se tratează cu carbonat de potasiu (64,2 g în 244 ml apă). Se refluxează 2 ore, se neutralizează cu acid acetic şi se concentrează pînă la un volum de 800 ml. Prin răcirea soluţiei concentrate se depune un precipitat cristalin cu p.t. = 262—267°C. Se obţin 26,57 g, randament 84—85%.

Prepararea 3β, 17α, 21-trihidroxipregn-5-en-20-on-21-acetatului (VII).

1. Prepararea tribromderivatului (VI)

Se suspendă 26,57 g pregnendiolonă în 133 ml diclormetan şi se adaugă, sub agitare în picături, o soluţie de 4,06 ml brom în 12 ml diclormetan în aşa fel, încît după fiecare picătură să se observe decolorarea amestecului. Se agită timp de 5—10 min, după care se adaugă 13,2 ml metanol. Se picură apoi o soluţie de 4,3 ml brom în 13,2 ml diclormetan în felul următor: întîi, se adaugă 1/3 din soluţie, se barbotează acid clorhidric gazos pînă la decolorare şi restul de 2/3 se adaugă la fel ca prima soluţie. După terminarea picurării, se agită timp de 10 min şi se adaugă 27 ml metanol. Amestecul de reacţie se răceşte la 0° şi i se adaugă sub agitare o soluţie de 13,8 g bicarbonat de sodiu în 150 ml apă, lăsîndu-se sub

agitare la această temperatură timp de 2 ore. Se filtrează amestecul, precipitatul de pe filtru se spală cu apă și se usucă la temperatura camerei. Se obțin 39,9 g tribromderivat (85—87%) cu p.t. = 115—119°C.

2. Iodurarea și acetoxilarea în poziția 21.

Se suspendă tribromderivatul (39,9 g) în 220 ml acetonă, se adaugă sub agitare 20,9 g iodură de sodiu (2 moli) și 3,8 ml acid acetic. Se agită la temperatura camerei timp de 1,5 ore după care se mai adaugă 160 ml acetonă, 50 g acetat de potasiu anhidru și 3,5 ml acid acetic. Amestecul se refluxează timp de 5 ore. După 5 ore se filtrează, reziduul rămas pe filtru se reia cu 250 ml acetonă, se refluxează 10—15 min. și se filtrează din nou. Filtratele reunite se precipită pe apă + gheață, precipitatul format se filtrează și se usucă. Se obțin 25,3 g substanță (VII) brută, cu p.t. = 184—195°C, Randament 81,3%. Se recristalizează din acid acetic, obținîndu-se substanța (VII) cu p.t. = 215—218°C (în lit [12] p.t. = 215—216°C). Randamentul recristalizării 60—65%.

Prepararea 5α, 6β, 16β, 21-tetrabromopregnan-3β, 17α-diol-20-onei (IX)

Într-o suspensie diclormetanică (100 ml) a bromhidrinei (IV) [13] (16,44 g) se picură, la temperatura camerei, o soluție de brom (2,1 ml brom în 10 ml diclormetan), urmărind ca decolorarea să fie instantanee. După terminarea adăugării, amestecul se diluează cu 10 ml metanol și se adaugă a doua porțiune de brom (2,1 ml în 10 ml diclormetan). Se picură o treime a soluției de brom, după care se barbotează acid clorhidric gazos, prin amestec, pînă la dispariția culorii brun-roșcate. Se adaugă restul bromului, urmărind decolorarea după fiecare picătură. Amestecul se răcește la 0°C și i se adaugă, sub agitare, o soluție de 24 g bicarbonat de sodiu în 200 ml apă. După o agitare de 2 ore, precipitatul se filtrează și se usucă. Se obțin 20—21 g tetrabromderivat (IX). Prin macerare în diclormetan la cald și răcire, se obține o substanță pură cu p.t. = 133—137°C.

Calculat: C 38,8% H 4,60% Br 49,8%
Găsit: 38,54% 5,05% 49,23%

Debromurarea 16β-brom-17α, 3β-dihidroxipregn-5-en-20-on-3β-acetatului. (III).

Debromurarea se efectuează într-un amestec format din 1 g III, 15 ml metanol, 1 ml acid acetic și 1 g zinc. Se fierbe timp de 2 ore, după care se filtrează la cald. Din soluția filtrată, se depune un precipitat alb cristalin cu p.t. = 170—173°C, care, recristalizat din metanol, dă un produs cu p.t. = 178—179,5°C.

Pe baza spectrului în I.R. se deduce ca substanța astfel obținută este 16-dehidropregnenolon-3β-acetat (I).

Bibliografie

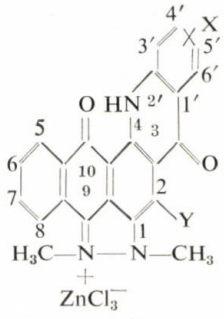
1. Heer J., Miescher K., Helv. Chim. Acta 1951, p. 359.
2. Florey, B., Ehrenstein A., J. Org. Chem. 1954, p. 1 331.
3. *** Patent american 3 187 025 C.A. 1965 **63**, p. 10 036 g.
4. Rotham E. S., Perlstein T., Wall M. E., J. Org. Chem. 1960, p. 1966
5. Ringold H. J., Rosenkranz G., Sondheimer F., J. Am. Chem. Soc. 1956, **78**, p. 820.
6. Socolova L. V., Himiko farmacevticeskii Jurnal 1969, **12**, p. 33.
7. Ringold H. J., Löken, B., Rosenkranz G., Sondheimer F., J. Am. Chem. Soc. 1956, **78**, p. 816.
8. *** Brevet plolonez 50408 C.A. 1966, **65**, p. 20 193 e.
9. *** Brevet polonez 54577 C.A. 1969, **70**, p. 29 208 c.
10. ***Brevet cehoslovac 125972 C.A. 1969 **70**, p. 4 422 g.
11. Organic Synthesis Collectiv volume **3**, 686 Editura John Willey.
12. Cutler F., Mandell L., Shaw D., Chermeda J. J. Org. Chem. 1959 **24**, p. 1 629.
13. Schwarz V., Syhora K., Coll. Of. Czechoslovak Chem. Comm. 1963, **28**, p. 637.

F. Urseanu şi Rodica Vintilă

Noi coloranţi cationici cu structura pirazolantronacridonică pentru fibre poliacrilonitrilice

Fabricarea pe scară largă a fibrelor poliacrilonitrilice creează necesitatea studierii şi găsirii unor noi clase de coloranţi cationici, specifici vopsirii lor, care să acopere o gamă variată de culori.

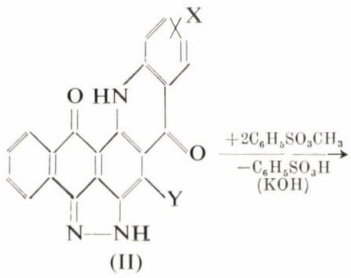
Prezenta lucrare, care face obiectul unei invenţii [1], se referă la noi coloranţi cationici cu structură 1,9-pirazolantron-3,4-(N)-benzacridonică *) care vopsesc fibrele poliacrilonitrilice în nuanţe de violet, cu formula generală I:



I

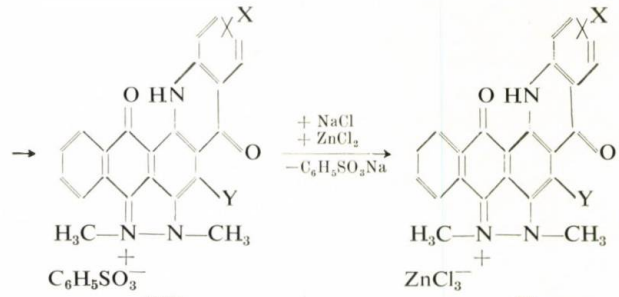
în care X = H, Hal, NO_2 şi Y = H, OAlc, $CONH_2$; aceşti compuşi fac parte din categoria coloranţilor care conţin grupa cationică delocalizată şi care participă în sistemul cromofor, producînd prin aceasta o închidere a culorii faţă de heterociclii din care au provenit prin cuaternizare [2].

1. Sinteza coloranţilor cationici cu structura pirazolantron-acridonică



(II)

* după noua nomenclatură: structură nafto [2,3-c] acridan [5,6-cd] pirazol-4,10(2H)-dionică.



(III) (I)

Drept materii prime se utilizează diverse 1,9-pirazolantron-3,4-(N)-benzacridone II [3,4], în care X şi Y au semnificaţiile de mai sus, care se dimetilează prin încălzire cu benzensulfonat de metil în clorbenzen la reflux, precipitatele formate se filtrează, se usucă, apoi se extrag coloranţii metilsulfaţi III prin fierbere cu soluţie de acid acetic 5% şi se precipită din soluţie sub formă de clorozincaţi I, prin salifiere cu NaCl şi $ZnCl_2$ 50%.

2. Partea experimentală

Se descrie, în continuare, modul de obţinere a colorantului cu structură simplă, nesubstituită I-1 (X = Y = H):

2.1. Se dizolvă 3,37 g (0,01 moli) 1,9-pirazolantron-3,4-(N)-benzacridonă (II-1) în 50 ml clorbenzen, se adaugă 0,44 g hidroxid de potasiu şi 6,75 ml (8,6 g; 0,05 moli) benzensulfonat de metil şi se încălzeşte la reflux amestecul timp de 8 ore. Masa răcită la 5—10°C se filtrează, se spală precipitatul de pe filtru cu 15 ml clorbenzen, se usucă la 50—60°C şi o presiune de 10 mm Hg, pentru îndepărtarea urmelor de clorbenzen. Din precipitatul uscat se fac trei extracţii prin fierbere cu cîte 150 ml soluţie CH_3COOH 5% şi filtrare, iar filtratele reunite, care conţin colorantul cationic solubilizat sub formă de benzensulfonat (III-1), se salifiază cu NaCl şi $ZnCl_2$ 50%, pentru precipitarea colorantului sub formă de clorozincat; se filtrează, se spală cu 40 ml soluţie saturată de clorură de sodiu, se usucă la 30—40°C şi o presiune de 10 mm Hg, obţinîndu-se circa 3,2 g colorant cationic I-1 (conţine şi clorură de sodiu de la salifiere şi spălare), uşor solubil în apă, cu o culoare violet-roşcată.

Notă:

Evoluția în timp a reacției de cuaternizare, precum și puritatea produsului final se urmărește cromatografic pe hîrtie Whatman nr. 3, impregnată cu soluție de 1-bromnaftalină în etanol 10%, în sistem ascendent, folosind drept solvent N,N-dimetilformamida, iar ca eluent, HCOOH 95%; după o eluție în timp de 20 de minute la 25°C, s-au calculat R_f-urile compușilor: $R_f^{I-1} = 0,88$, $R_f^{II-1} = 0,48$.

2.2. Lucrîndu-se în condiții analoge celor de la punctul 2.1., cu diverse 1,9-pirazolantron-3,4(N)-benzacridone substituite (II), s-au obținut încă patru coloranți cationici de formulă generală (I), după cum urmează:

1—2 (X=5'—Br, Y=H) violet; 1—3 (X=4'—NO_2 Y = H) violet-roșcat; 1—4 (X = H, X = $CONH_2$) violet; 1—4 (X = H, XY = OCH_3) violet-albăstrui.

3. **Analize**

Compușii sintetizați au fost supuși analizelor spectrală și tinctorială.

3.1. *Analiza spectrală*

Au fost înregistrate spectre de absorbție în infraroșu, ultraviolet și vizibil pentru compusul I-1.

Spectrele IR au fost înregistrate cu ajutorul spectrofotometrului UR-10, în pastilă de KBr; frecvențe de vibrații caracteristice ν [cm^{-1}]:

691 *m;* 732 *m;* 764 *m;* 1020 *m;* 1040 *i;* 11130 *i;* 1129 *f.i;* 1448 *m;* 1550 *m;* 1620 *i;* 1635 *m;* 1665 *(um)m;* 3420 *i*

(*m* = mediu; *i* = intens; *f.i* = foarte intens; *um* = umăr).

Spectrele U.V. și vizibil au fost determinate din apă distilată cu un aparat Specord. Rezultatele sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

MAXIME DE ABSORBȚIE ÎN ULTRAVIOLET ȘI VIZIBIL ALE COLORANTULUI (I-1).

λmax [nm]	248	274	332	560
lg εmax	4,561	4,292	4,074	3,900

Notă: se constată că există concordanță între maximul de absorbție în vizibil (560 nm) și culoarea văzută pe mostrele vopsite (violet-roșcat) [5].

Tabela 2

DETERMINĂRI CU FIBRELE VOPSITE

Compusul	Culoarea	Rezistențe					
		Lumina	Apă rece	Spălat la 40°C	Transpirație		Frecare
					acidă *p*H = 5,5	alcalină *p*H = 8,4	
I-1	violet-roșcat 10—27	5	5/5/4—5	5/5/4—5	5/5/4—5	5/5/4—5	3—4
I-2	violet 11	5—6	5/5/5	5/5/5	5/5/4—5	5/5/4—5	4—5
I-3	violet-roșcat 35	5	5/5/5	5/5/4—5	5/5/4—5	5/5/4—5	4

3.2. *Analiza tinctorială*

Coloranții cationici cu structură 1,9-pirazolantron-3,4-(N)-benzacridonică sintetizați (I) vopsesc fibrele poliacrilonitrilice în nuanțe de violet; cele mai bune afinități le prezintă coloranții I-1, I-2 și I-3. Rezultatele determinărilor pe mostrele vopsite cu acești coloranți sînt prezentate în tabela 2. Culorile au fost stabilite conform C. I. Hue Chart [6]. Vopsirile se remarcă prin foarte bune proprietăți, în special la lumină, spălat și transpirație.

4. **Concluzii**

Noii coloranți cu structură, 1,9-pirazolantron-3,4-(N)-benzacridonică sintetizați vopsesc fibrele poliacrilonitrilice în nuanțe de violet, culoare, în general, deficitară în paleta coloranților cationici, prezintă rezistențe superioare ale vopsirilor și se realizează printr-un procedeu relativ simplu.

Bibliografie

1. * * * Brevet R.S.R. 57174, 16 martie 1972.
2. Venkataraman, K., The Chemistry of Synthetic Dyes, Academic Press, New York and London, **4**, 1971, p. 164.
3. * * * Brevet R.S.R. 54972, 25 martie 1971.
4. Urseanu, F. și Zugrăvescu, I., Rev. Roumaine de Chimie, 18(7), 1973, p. 1211.
5. Neniţescu, C. D., Chimie organică, Ed. didactică și pedagogică, **2**, ed. 6, 1968, p. 520.
6. C. I. Hue, Indication Chart, American Association of Textile, Chemists and Colourists. Lowell Textile Institute. Lowell. Massachusetts. USA.

Prof. dr. J. Olszewski
ministrul industriei chimice a Republicii Populare Polone

Situația actuală și perspectivele dezvoltării chimiei poloneze

Industria chimică face parte dintre ramurile economiei poloneze care pe lîngă industria constructoare de mașini și cea electrochimică se dezvoltă în ritmul cel mai rapid. În ultimul deceniu, industria națională a crescut cu 8,6%/an, pe cînd în industria chimică acest indice reprezenta 14,5%.

Aceasta înseamnă o depășire de aproape două ori, de altfel caracteristică țărilor dezvoltate din punct de vedere economic.

În lumea contemporană, este greu să se vorbească despre succese ale economiei naționale fără o industrie chimică dezvoltată.

Privind din perspectiva ultimilor 30 de ani, se poate afirma cu certitudine că industria chimică poloneză a cunoscut trei perioade de dezvoltare, și anume:

— reconstrucția după distrugerile provocate de război, încheiată, în principiu, în anul 1949;

— perioada industrializării pînă în anul 1960;

— dezvoltarea intensă, cu luarea în considerație, în mod deosebit, a unor ramuri ale industriei chimice, perioadă care cuprinde ultimul deceniu.

Scopul principal al primei perioade a fost atingerea și depășirea nivelului de producție de dinainte de război. În cea de-a doua perioadă, industria chimică și-a concentrat eforturile asupra dezvoltării producției substanțelor chimice anorganice de bază și asupra prelucrării chimice a cărbunelui. Această orientare era determinată de baza proprie de materie primă, precum și de tehnologiile de care se dispunea, din care majoritatea erau legate de cărbune, ca bază de materie primă.

Pe bază de derivați ai cărbunelui, s-a dezvoltat chimia coloranților, salicilaților, fenolului, caprolactamei, anhidridei ftalice și multe altele. Dintre produsele anorganice, trebuie menționate punerea în funcțiune a producției de acid sulfuric din anhidridă și dezvoltarea producției de sodă. În același timp, au apărut fabrici de clor la Rokic și Oswiecim. În deceniul anterior, cuprinzînd perioada 1950—1960, s-a îmbunătățit radical baza de materii prime din țară, aceasta datorită descoperirii zăcămintelor de gaze naturale și a zăcămintelor de sulf elementar — unul dintre zăcămintele cele mai bogate din lume. De asemenea, încheierea acordului cu Uniunea Sovietică, cu privire la construcția conductei „Prieteniei" și furnizarea țițeiului către Polonia cu ajutorul acestei conducte a avut influență asupra dezvoltării, în continuare, a chimiei poloneze.

Între anii 1960 și 1970 au cîștigat prioritate sectoare, ca: îngrășămintele sintetice, fibrele sintetice, industria farmaceutică și rafinăriile, precum și sectorul de exploatare a sulfului.

În această perioadă s-au construit o serie de întreprinderi puternice, pentru care au fost alocate importante fonduri de investiții. La Pulawy, au luat ființă unele dintre cele mai mari întreprinderi de îngrășăminte azotoase din Europa. Au fost puse în funcțiune fabricile de superfosfați de la Tarnobrzeg și Poznan și de superfosfat triplu de la Gdansk; la Police a fost construit un combinat de îngrășăminte complexe.

În anul 1955, a început producția de stilon, la Gorzow Wielkopolski, iar în următorii ani va începe producția de fibre poliesterice, la Torun, și de poliacrilnitrilice, la Lodz.

Întreprinderile de fibre sintetice menționate se extind în continuare.

Datorită construcției unor puternice întreprinderi cu profil petrochimic, a sporit mult capacitatea de prelucrare a țițeiului, ceea ce a creat o bază pentru dezvoltarea multor ramuri ale industriei chimice.

Anul acesta este un an foarte important pentru industria chimică a Poloniei.

Programul de chimizare a economiei naționale, aprobat în anul 1973 de către conducerea de partid și de stat constituie un act deosebit de important reprezentînd baza unei dezvoltări dinamice a potențialului de producție al industriei chimice poloneze, modernizarea acesteia. Acest program, elaborat de către ministerul chimiei, cuprinde perioada anilor 1974—1983, fiind conceput pe obiective definite de așa-numitele modele complexe. Din aceste modele fac parte: alimentația, locuințele, îmbrăcămintea, motorizarea, piața internă și comerțul exterior.

Despre mărimea acestui program vorbește faptul că cel mai mare dintre planurile de investiții anuale în sectorul chimiei, planul pe anul 1973, a reprezentat 22 miliarde zloți, pentru a realiza programul sub forma lui actuală, investițiile din anul 1974 trebuie să depășească 30 miliarde zloți, iar în anul 1975—50 miliarde zloți.

Aceste cifre redau cel mai elocvent importanța și complexitatea sarcinilor legate de înfăptuirea sa.

În anul 1975, producția chimică a Poloniei va depăși cu circa 70% nivelul anului 1970, iar valoarea ei va reprezenta peste 180 miliarde zloți. În anul 1980, valoarea producției industriei chimice va trebui să reprezinte 350 miliarde zloți pentru a asigura nevoile țării, iar în anul 1983 — chiar 415 miliarde. Aceasta va fi posibil să se realizeze, dacă în perioada 1973—1983, se vor investi în chimie circa 380 miliarde zloți.

Admițînd ca scop de bază necesitatea satisfacerii nevoilor economiei naționale cu produse ale industriei chimice, deci nu indicele de producție pe locuitor sau locul ocupat în ierarhia industriilor chimice din lume, s-a stabilit următoarea formulă de dezvoltare a chimiei poloneze în anii 1974—1982:

S-a admis, ca principiu, că baza de materii prime, pentru dezvoltarea în continuare a industriei chimice, o vor constitui materiile prime petrochimice (etilene, propilene, xileni).

Ținînd seamă de faptul că această sursă modernă de materii prime provine din import, trebuie folosite concomitent rezervele de materii prime interne, astfel încît să se producă în cantitate maximă substanțe chimice produse din materii prime petrochimice (de exemplu policlorura de vinil).

Producția trebuie realizată în unități de producție mari, care aplică tehnologii moderne, iar instalațiile tehnologice trebuie extinse în cadrul structurii existente a industriei chimice; aceasta va permite folosirea maximă a personalului cu înaltă calificare și, în felul acesta, va scurta perioada de asimilare a noilor tehnologii.

O consecință a aplicării acestor principii în programul de dezvoltare a industriei chimice, trebuie să fie creșterea însemnată a tranzacțiilor cu produse chimice în sectorul comerțului exterior, deoarece acestea duc la specializare și cooperare.

Industria chimică poloneză, ocupînd astăzi locul al 10-lea în lume, dispune de o bogată experiență în ceea ce privește realizarea colaborării în domeniul cooperării. În funcție de temă și exigențele partenerului străin, sînt lărgite sau îngustate sarcinile legate de cooperare; industria chimică poloneză a fost însă, întotdeauna, un realizator solid și cinstit al înțelegerilor.

În etapa actuală, se scontează pe lărgirea însemnată a formelor de colaborare și pe creșterea tranzacțiilor comerciale, pe găsirea unor parteneri străini dornici să coopereze, pentru care cooperarea într-o tematică determinată să prezinte interes, iar cunoașterea reciprocă să garanteze încrederea. Dacă vom reuși să traducem în viață aceste principii, credem că vor fi îndeplinite și sarcinile pe care ni le-am trasat.

Numai pe această bază se poate aprecia importanța și caracterul diversificat al programului acceptat de dezvoltare a industriei chimice în anii 1974—1983, mai corect a programului de satisfacere a nevoilor economiei naționale pentru produse chimice. Acesta este un program diferit de cele anterioare, nu numai din punctul de vedere al timpului, avîntului, sarcinilor structurale, ci și al însăși metodologiei producției. Punctul de plecare nu a fost de data aceasta baremul financiar, ci nevoile de lungă durată ce rezultă din programul social-economic de dezvoltare a țării, acceptat de cel de-al VI-lea Congres al P.M.U.P.

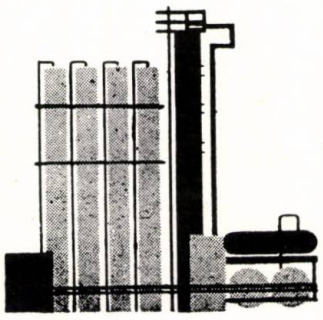
Trebuie subliniat faptul că, în ceea ce privește colaborarea Poloniei cu R.S.R., acest domeniu de activitate este în permanentă dezvoltare.

A fost semnată înțelegerea pe lungă durată pentru specializarea producției și a livrărilor reciproce de produse farmaceutice, mijloace de protejare a plantelor și, de asemenea, pentru schimburi de fibre poliacrilonitrilice cu propilenă din Polonia.

Încheierea înțelegerilor menționate a fost posibilă, datorită faptului că, de mulți ani, există o bună colaborare între industriile chimice ale ambelor țări.

Contractele de colaborare încheiate nu numai la nivel de ministere dar, în special, între întreprinderile productive, asigură dezvoltarea pe mai departe a cooperării și schimburilor de experiență.

Folosind această ocazie, doresc să transmit cordiale salutări cititorilor români ai Revistei de Chimie.



M. Ienciu și N. Panait

Considerații asupra desilicierii soluțiilor de aluminați

Soluțiile de aluminat, după leșiere și separarea șlamurilor, se supun operației de desiliciere, care urmărește eliminarea bioxidului de siliciu prezent în acestea. Această fază a procesului tehnologic este obligatorie, datorită faptului că prezența acestei substanțe în alumina utilizată în procesul de electroliză are o influență negativă atît sub aspectul impurificării aluminiului, cît și a consumului de flor [1, 2].

Conținutul de silice în soluțiile de aluminat este direct proporțional cu concentrația acestora în alumină, fiind, în același timp, influențat de conținutul de SiO_2 al materiilor prime utilizate.

Operația de desiliciere constă în transformarea bioxidului de siliciu (sub presiune sau la presiune normală) prezent în soluțiile de aluminat, în compuși insolubili prin:

— încălzirea îndelungată a acestor soluții, cînd are loc formarea aluminosilicatului de sodiu, datorită accelerării vitezei reacției dintre silicatul de sodiu și aluminatul de sodiu, fiind, concomitent, create și condițiile favorabile desfășurării procesului de creștere a cristalelor compusului nou format; durata procesului de cristalizare este redusă, dacă în soluție sînt prezente particule solide (șlam roșu, cenușiu, alb etc.), care pot să îndeplinească rolul de centre de cristalizare pentru aluminosilicatul de sodiu.

— încălzirea soluțiilor de aluminat în prezența varului, cînd apare în sistem aluminosilicatul de calciu greu solubil, care precipită și formează nămolul alb.

Pe cale industrială pentru desilicierea soluțiilor de aluminat pot fi utilizate 4 tehnologii:

a) desilicierea soluțiilor de aluminat în autoclave la temperatura de 150—170°C;

b) desilicierea soluțiilor de aluminat în autoclave, în prezența adaosului de var sau a altor adaosuri;

c) desilicierea la presiunea normală în lipsa adausurilor;

d) desilicierea la presiune normală în prezența varului sau a altor adaosuri.

1. Bazele fizico-chimice ale interacțiunii silicei și compușilor săi cu soluțiile alcaline

S-a stabilit că în procesul de leșiere a bauxitelor [1], compușii silicei (atît formele amorfe, cît și cele cristaline) interacționează cu soluțiile alcaline sau de aluminați, fiind transformați în aluminosilicați de sodiu. Această interacțiune se desfășoară cu viteze măsurabile, chiar la temperaturi joase (90—100°C) și într-un interval larg de concentrații în hidroxizi alcalini. Reacțiile dintre silice sau compușii săi cu soluțiile alcaline duc la formarea în sistem a unor faze noi cu compoziții variabile de tipul: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$; $4Na_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot nH_2O$; $7(NaAl_2 \cdot Si_2O_8)2NaA10_2 \cdot nH_2O$; $(NaAl_2S_2O_8 \cdot nH_2O)$ pe suprafața cărora se absoarbe aluminatul de sodiu.

Procesul de formare a aluminosilicatului în soluții se desfășoară în două faze; la început, bioxidul de siliciu sau compusul acestuia reacționează cu alcaliile, formînd silicatul de sodiu, care, la rîndul său, interacționează cu aluminatul de sodiu după reacția:

$$2Na_2O \cdot Al_2O_3 + 2Na_2SiO_3 + nH_2O \rightarrow Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot \cdot nH_2O + 4NaOH \quad (1)$$

Mecanismul apariției precipitatului de aluminosilicat de sodiu poate fi explicat avînd în vedere faptul că acest compus are o anumită solubilitate în soluțiile de aluminat și, ca urmare, în momentul depășirii limitei de saturare pentru condițiile date, aluminatul de sodiu începe să se precipite, precipitare ce se desfășoară pînă la atingerea echilibrului.

Ținînd cont de acest fenomen și de faptul că viteza de dizolvare a silicei în soluțiile de aluminat este mai mare decît a aluminei, rezultă că procesul de desiliciere se desfășoară concomitent cu procesul de leșiere.

La leșierea sinterelor cu conținut de alumină, silicea trece în soluții sub formă de aluminosilicat complex. Silicatul de sodiu apărut în sistem, în momentul descompunerii silicatului bicalcic, interacționează cu ceilalți componenți ai soluției,

$$2Na_2O \cdot SiO_2 + 2Na \cdot Al(OH)_4 + nNaOH + aq \rightarrow \rightarrow nNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O \quad (2)$$

ducînd la formarea silicatului de sodiu, care, la rîndul său, hidrolizează.

$$nNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + aq \leftrightarrows Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O + (n\text{-}2)Na(OH) \quad (3)$$

Prin această reacție, apare în sistem permutitul de sodiu care are o mică solubilitate în soluțiile de aluminat. Gradul de hidroliză a aluminosilicatului de sodiu depinde de temperatură, concentrația soluțiilor, durata de desfășurare a procesului și de alți factori.

Aluminosilicatul de sodiu reprezentat prin $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)Na_2O \cdot 3H_2O$ apare în soluțiile cu concentrații de $Na_2O > 15\%$ și cu $\alpha_k = 1{,}6$—$1{,}7$, iar compusul $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)2NaA10_2 \cdot 6H_2O$, în soluții cu concentrații mai mici.

Compusul $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)Na_2O_3H_2O$, care apare în sistem, conform reacției:

$$6Na_2SiO_3 + 6Na \cdot AlO_2 + 8H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)Na_2O_3 \cdot H_2O + 10NaOH \quad (4)$$

a fost studiat de mulți cercetători [3, 4], dar nu s-a ajuns la o părere unică, din cauza structurii rețelei cristaline, care se modifică o dată cu schimbarea condițiilor de lesiere, desfășurîndu-se cu multă ușurință procesul de hidroliză, cu formarea permutitului $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ sau prin înlocuirea a $1/2Na_2O$ de către apă.

Pe baza acestor presupuneri, se emite părerea că formula permutitului simplu trebuie triplată și reprezentată sub forma:

$[Al_6Si_6H_{12}O_{30}]^{Na_4}_{Na_2}$, iar hidrolizat $[Al_6Si_6H_{12}O_{30}]^{Na_4}_{H_2}$

Dacă permutitul se supune spălării, se realizează o nouă hidrolizare a sa, cu apariția în sistem a compusului $0{,}65Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; însumînd toate reprezentările, se ajunge la concluzia că grupele alcaline în molecula aluminosilicatului $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ $Na_2O \cdot 3H_2O$ sînt dispuse neuniform, avînd următoarele poziții: unele intră în compoziția nucleului de aluminosilicat, altele sînt legate de nucleu și nu intră în compoziția rețelei spațiale și ocupă o poziție intermediară, putînd fi înlocuite în timpul hidrolizei.

Analiza termodinamică a reacțiilor de interacțiune a β-$2CaO \cdot SiO_2$ cu soluțiile alcaline sau de aluminat a dus la următoarele rezultate [5]:

$$2CaO \cdot SiO_2 + 2/3AlO_2^- + 11H_2O =$$
$$= 1/3\ 6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 32H_2O + 2/3(OH)^- \quad (5)$$
$$\Delta G^\circ = -210 \text{ kcal/mol}$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + AlO_2^- + 6H_2O =$$
$$= 1/2\ 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 12H_2O + 1/2SiO_3^{2-} \quad (6)$$
$$\Delta G^\circ = -184 \text{ kcal/mol}$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + H_2O + 2(OH)^- = 2Ca(OH)_2 + SiO_3^{2-} \quad (7)$$
$$\Delta G^\circ = -158 \text{ kcal/mol}$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + Na^+ + AlO_2^- + 4H_2O =$$
$$= 1/2Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O + 2Ca^{2+} + 4(OH)^- \quad (8)$$
$$\Delta G^\circ = -149 \text{ kcal/mol}$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + Na^+ + AlO_2^- + 3H_2O =$$
$$= 1/2Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 2Ca^{2+} + 4(OH)^- \quad (9)$$
$$\Delta G^\circ = -148 \text{ kcal/mol}$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + 4/3AlO_2^- + 42/3H_2O + 1/3(OH)^- =$$
$$= 2/3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O + SiO_2^{2-} + 1/2H^+ \quad (10)$$
$$\Delta G^\circ = -146 \text{ kcal/mol}$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + AlO_2^- + 3H_2O =$$
$$= 1/2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 3/2Ca^{+2} + 2(OH)^- \quad (11)$$
$$\Delta G^\circ = -137 \text{ kcal/mol}$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + 2/3AlO_2^- + 4/3H_2O =$$
$$1/3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + Ca^{2+} + 8/3(OH)^- \quad (12)$$
$$\Delta G^\circ = -133 \text{ kcal/mol}$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + AlO_2^- + 2H_2O =$$
$$= 1/2\ 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 1/2Ca^{2+} + 2(OH)^- \quad (13)$$
$$\Delta G^\circ = -131 \text{ kcal/mol}$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + 4/3AlO_2^- + 3H_2O =$$
$$= 2/3\ 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O + 1/2SiO_3^{2-} + 2/3(OH)^- \quad (14)$$
$$\Delta G^\circ = -127 \text{ kcal/mol}$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + 1/2Na^+ + 1/2AlO_2^- + 2{,}5H_2O =$$
$$= 1/4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O + 2Ca^{2+} + 4(OH)^-$$
$$\Delta G^\circ = -125 \text{ kcal/mol}$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + 2CO_3^{2-} + H_2O = 2CaCO_3 + SiO_3^{2-} + 2(OH)^- \quad (16)$$
$$\Delta G^\circ = -165 \text{ kcal/mol}$$

$$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 2CO_3^{2-} = 2CaCO_3 + 2AlO_2^- + SiO_3^{2-} \quad (17)$$
$$\Delta G^\circ = -49 \text{ kcal/mol}$$

$$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + CO_3^{2-} + 4(OH)^- = CaCO_3 + 2AlO_2^- +$$
$$+ 2SiO_3^{2-} + 2H_2O \quad (18)$$
$$\Delta G^\circ = -26 \text{ kcal/mol}$$

Evaluarea potențialelor termodinamice ale reacțiilor de interacțiune a compușilor silicei la temperatura de 298°K permite să se emită părerea că aceștia se descompun în următoarea ordine: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$; $2CaO \cdot SiO_2$, ordine ce corespunde datelor experimentale și explică cauza obținerii la lesierea sinterelor aluminoase a unor soluții cu conținuturi mari în silice.

Se poate afirma că probabilitatea termodinamică de formare și precipitare a compușilor de diferite compoziții la desilicierea soluțiilor alcaline este direct influențată de raportul ionilor Ca^{2+}, SiO_3^{2-} și de natura combinațiilor silicei. În același timp, calculele termodinamice permit să se anticipeze compozițiile fazelor care precipită în procesul de desiliciere, precum și factorii de bază care influențează mecanismul și cinetica desfășurării acestor reacții.

Dizolvarea silicei, aluminei și apariția în sistem a aluminosilicatului de sodiu în timpul procesului de lesiere este marcată prin trei perioade perfect conturate.

În prima perioadă, cînd concentrația SiO_2 în soluțiile alcaline sau de aluminat variază de la zero la limita de solubilitate, viteza reacției de formare a aluminosilicatului de sodiu este mult mai mare decît viteza reacției de descompunere a silicatului bicalcic. Concentrația Al_2O_3 în soluție crește rapid și la sfîrșitul acestei perioade ajunge la maximum.

A doua etapă este perioada echilibrului dinamic, cînd viteza de trecere a SiO_2 în soluție și de precipitare a aluminosilicaților formați se anulează reciproc. În această perioadă, pierderile secundare de alumină nu se mai compensează prin trecerea acesteia din sinter în soluție și, ca urmare, concentrația ei începe să scadă.

A treia perioadă este perioada de desiliciere a soluțiilor de aluminați, cînd la o viteză de formare și precipitare a aluminosilicatului, practic constantă, viteza de trecere a silicei în soluție se micșorează. Conținutul de alumină continuă să scadă, dar scăderea este foarte mică.

Această comportare a silicei și compușilor săi în timpul procesului de lesiere și de desiliciere provoacă pierderi importante de alcalii și alumină. Se apreciază că măcinarea înaintată a sinterului (prezența unor particule sub 100 microni), concentrația mare a soluțiilor în alcalii și aluminat, temperatura ridicată la lesiere (peste 70°C) și un contact îndelungat duc la mărirea pierderilor de alumină și alcalii.

În practică, pentru a se reduce aceste pierderi, este necesar să se micșoreze cît mai mult durata de menținere a soluțiilor în contact cu sinterul, întrucît la începutul procesului de lesiere suprafața bisilicatului de calciu este minimă, fiind acoperită cu aluminați

Tabela 1

ANALIZA CHIMICĂ A PRECIPITATELOR OBȚINUTE LA DIFERITE TEMPERATURI ȘI CONCENTRAȚII ALE SOLUȚIILOR DE ALUMINAT

Nr. crt.	Condiții de obținere a precipitatului			Analiza chimică, %				Compoziția chimică
	Concentrate Na_2O, K_2O g/l	α_k	T°C	$Na_2O + K_2O$	Al_2O_3	SiO_2	H_2O	
1	388	2	90	19,6	39,48	31,03	8,83	$0,82Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,34SiO_2 \cdot 1,27\ H_2O$
2	355	3,78	90	20,5	35,08	30,91	9,8	$0,96Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,5SiO_2 \cdot 1,58\ H_2O$
3	344	6,9	90	19,45	35,01	33,12	10,32	$0,91Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,61SiO_2 \cdot 1,67\ H_2O$
4	356	15,8	90	20,3	33,77	35,15	8,97	$0,99Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,77SiO_2 \cdot 1,5\ H_2O$
5	262	24,8	90	18,2	32,91	33,34	11,85	$0,91Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,72SiO_2 \cdot 2,04H_2O$
6	120	10,25	280	22,4	31,8	36,5	5,6	$1,16Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,96SiO_2 \cdot H_2O$
7	502	13,1	290	15,5	32,22	35,6	7,6	$0,78Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,88SiO_2 \cdot 1,34H_2O$
8	320	3,4	90	23,9	30,7	32	9,7	$0,84K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,76SiO_2 \cdot 1,8\ H_2O$
9	720	12,3	90	29	32,89	30,2	6	$0,96K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,55SiO_2 \cdot 1,03H_2O$
10	119	10,3	110	11,1	30,5	33,28	14,6	$0,6Na_2O \cdot 0,25K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,86SiO_2$ $2,71\ H_2O$

alcalini și cu alți componenți prezenți. Numai spre sfîrșitul acestui proces, cînd viteza de trecere a aluminaților alcalini în soluție devine foarte mică, suprafața $2CaO \cdot SiO_2$ se mărește brusc, creîndu-se astfel condiții favorabile dizolvării sale. Avînd în vedere aceste fenomene, se consideră că este indicat ca operația de leșiere să se întrerupă în momentul în care concentrația aluminei în soluții atinge valoarea maximă iar pierderile secundare determinate de desiliciere nu au reușit să atingă valori prea mari.

În vederea explicării proceselor care au loc la desiliciere [6], s-au introdus cîteva noțiuni privind formele stabile și instabile ale compușilor silicei în soluțiile de aluminat. Sub formă stabilă, se înțelege compoziția hidroaluminosilicatului de sodiu, care precipită în condiții date, celelalte forme fiind instabile (tabela 1).

Din aceste rezultate, se constată că hidroaluminosilicații obținuți la diferite temperaturi și concentrații se deosebesc între ei prin compoziție; conținutul de Na_2O variază în limitele 0,78—1,16; de silice între 1,34—1,77, respectiv de apă, între 1,27—2,04.

Pornindu-se de la aceste date, există în literatura de specialitate diferite păreri asupra mecanismului formării aluminosilicaților de sodiu la desilicierea soluțiilor de aluminat. Astfel, după Wolf, silicea sau compușii săi interacționează cu soluțiile alcaline, formînd hidroaluminosilicatul de sodiu, cu o compoziție apropiată de permutitul simplu — $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$; Fulda și Ginsberg apreciază că în sistem se formează compusul $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,5SiO_2 \cdot H_2O$, iar alți autori consideră că se formează $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,66SiO_2$.

De o importanță deosebită se bucură cercetările privind structura și compoziția hidroaluminosilicatului de sodiu, în funcție de condițiile de desiliciere a soluțiilor de aluminat. Astfel, rezultatele obținute la interacțiunea hidroaluminosilicatului de sodiu cu soluțiile de aluminat sau alcaline, cu o concentrație de 485—500 g / l Na_2O, la o temperatură de 280°C și la diferite concentrații în alumină sînt prezentate în figura 1. Se constată că interacțiunea este aproape aceeași, indiferent de compoziția soluției, în sensul că, în prima perioadă, concentrația în silice (sau alumină) crește brusc, atingînd un maxim, ca apoi să înceapă să scadă cu o viteză mare, care, în timp, se micșorează, atingînd valoarea zero, la atingerea stării de echilibru pentru condițiile date.

Pe baza datelor obținute, s-a calculat viteza procesului în diferite perioade atît în funcție de concentrația de alumină, cît și de silice. În primul moment, viteza procesului în ambele soluții este foarte mare; pentru silice, în soluțiile alcaline este de 76 g / 1. min., respectiv, 52,8 g / 1. în soluțiile de aluminat.

În ceea ce privește influența temperaturii, experiențele efectuate la 100°C, 150°C, 220°C și 280°C, în soluții alcaline cu concentrații de 375 g / l (fig. 2 a, b), au evidențiat influența determinantă a temperaturii.

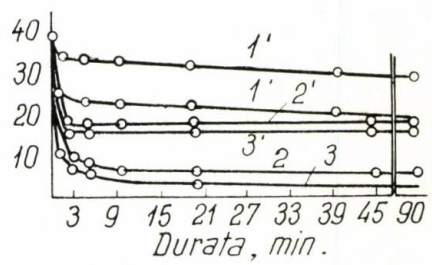


Fig. 1. Schimbarea conținutului de silice *(1', 2', 3')* și de alumină *(1, 2, 3)* la interacțiunea hidroaluminosilicatului de sodiu de formă instabilă cu soluții; 1,1'-alcaline cu conținut de 486 g/l Na_2O; 2,2'-aluminat cu conținut de 488 g/l Na_2O; $\alpha_k = 30,4$; 3,3'-de aluminat, cu conținut de 510 g/l Na_2O, $\alpha_k = 13,1$.

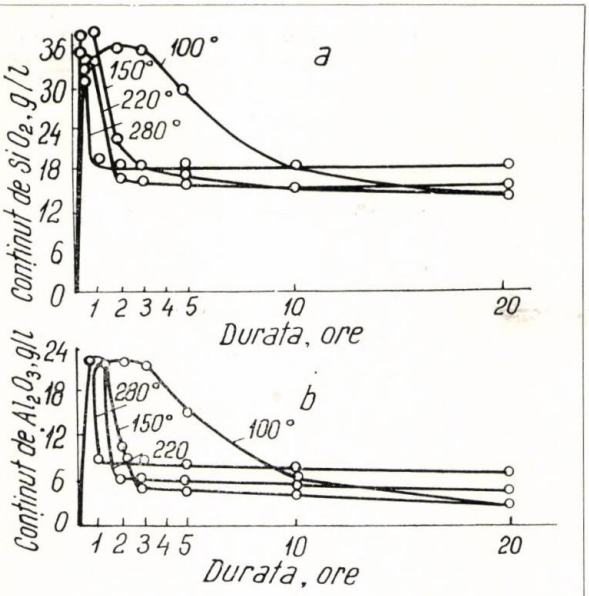


Fig. 2 *a*, *b*. Schimbarea conținutului de silice (*a*) și de alumină (*b*) la interacțiunea hidroaluminosilicatului de sodiu de formă instabilă, cu soluții de aluminat cu conținut de $Na_2O \sim 375$ g/l, la diferite temperaturi.

Astfel, viteza maximă a procesului de desiliciere se realizează la temperatura de 280°C, fiind de șapte ori mai mare decît viteza obținută la 100°C.

O reprezentare mult mai explicită privind intensitatea procesului la diferite intervale de timp o dau curbele schimbării vitezei în funcție de conținutul de alumină (fig. 3), care atinge valori pozitive mari și minime negative. O astfel de variație a vitezei se explică prin faptul că în sistem se desfășoară două procese contrare: dizolvarea hidroaluminosilicatului prezent și reformarea acestui compus de compoziție diferită, stabilit pentru condițiile date. Formarea și separarea ca precipitat, în timpul desilicierii, a hidroaluminosilicatului de sodiu, cu o altă compoziție față de cea inițială, se confirmă prin faptul că raportul molar în soluție se păstrează numai în primele 30 de secunde, iar ulterior, el se modifică. Această schimbare permite să se emită concluzia că formarea și separarea hidroaluminosilicatului de sodiu de compoziție nouă (stabil pentru condițiile date) decurge concomitent cu dizolvarea precipitatului inițial.

Suprapunerea celor două procese dă caracter particular curbelor cinetice, în sensul că valorile negative ale vitezelor arată că procesul de desiliciere a soluției, adică silicea se separă prin precipitarea hidroaluminosilicatului de sodiu.

2. Determinarea pierderilor de alumină în timpul procesului de leșiere și desiliciere

Dacă se pornește de la reacțiile de formare a hidrogranaților [7]:

$$2CaO \cdot SiO_2 + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 2Ca(OH)_2 \quad (19)$$

$$3Ca(OH)_2 + 2NaAlO_2 + mNa_2SiO_3 + (4 - m)\,H_2O \rightarrow \quad (20)$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 + (6-2\ m)H_2O + (2+2\ m)NaOH.$$

se pot calcula pierderile de alumină, notîndu-se cu:

x^P_{Si} — conținutul de silice în soluție din interiorul porilor în porțiunea de sinter leșiat;

x^q_{Si} — cantitatea de silice care a difuzat din spațiul poros din interior spre exterior;

m — numărul de moli de silice într-un mol de hidrogranat;

x_{Al} — pierderile de alumină.

Avînd ca bază reacțiile stoechiometrice de formare a hidrogranaților, se poate scrie expresia:

$$x_{Al} = \frac{1{,}13\left(x^p_{Si} + x^q_{Si}\right)}{1 - 0{,}66\ m} \quad (21)$$

Considerînd că particula de sinter este de formă sferică cu raza R, se poate stabili, pentru mărimea x^p_{Si} și x^q_{Si}, următoarea relație:
unde:

$$x^p_{Si} = \int_{r_0}^{R} C_{Si}\varepsilon dv, \quad (22)$$

$$dv = 4\pi r^2\, dr,$$

r, C_{Si} — valorile variabile ale razei și concentrației silicei în particulă;

r_0 — raza particulei de sinter neleșiată;

ε — porozitatea.

Pentru a rezolva această relație, trebuie să se cunoască concentrația de saturare a silicei în soluție (C_{Si}) și legea repartiției concentrației silicei în particula R—r_0 (fig. 4).

Repartiția concentrației silicei în domeniul (R—r_0), prin analogie cu alte procese asemănătoare, poate fi exprimată prin relația [8]:

$$\frac{C^s_{Si} - C_{Si}}{C^s_{Si} - C^1_{Si}} = \frac{1 - \frac{\omega_0}{\omega}}{1 - \omega_0} \text{ unde:} \quad (23)$$

$$\omega_0 = \frac{r_0}{R} \text{ și } \omega = \frac{r}{R};$$

C^1_{Si} — concentrația silicei în soluția care înconjoară particula.

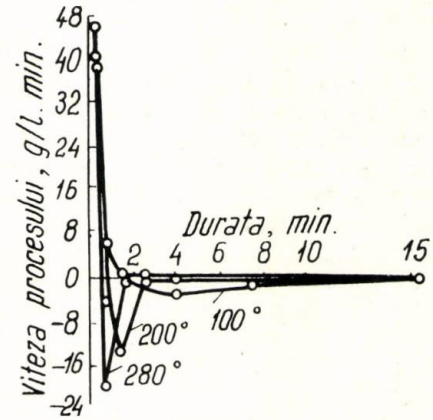


Fig. 3. Viteza interacțiunii formei instabile a hidroaluminosilicatului de sodiu, calculată după schimbarea conținutului de Al_2O_3 în soluții alcaline, la diferite temperaturi.

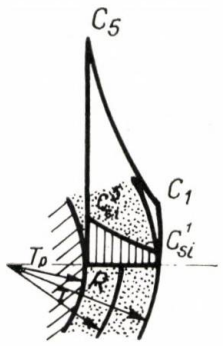


Fig. 4. Distribuția concentrației componenților care se extrag în particula sferică de sinter de leșiere:

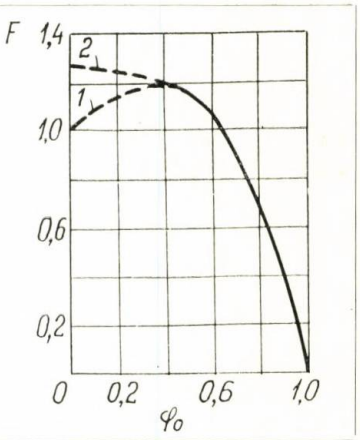


Fig. 5. Schimbarea pierderilor secțiunii de alumină.
1 — curba teoretică;
2 — curba experimentală.

Făcînd înlocuirile necesare și integrînd, se ajunge la relația:

$$x^{p}_{Si} = \frac{4}{3}\pi R^3_{\alpha}\varepsilon\left[C_S\left(1-\omega^3_0\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{C_s-C_1}{2}\left(\omega^2_0+\omega_0-2\right)\right] \qquad (24)$$

unde:

C_s este concentrația de saturație a aluminei;
C_1 — concentrația aluminei în soluția care înconjoară particula.

Valoarea lui x^{g}_{Si} este dată de ecuația:

$$x^{g}_{Si} = \int_0^t D_{Si}\,\alpha\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=R} 4\pi R^2\,\varepsilon\,dt,$$

unde:

D_{Si} este coeficientul de difuziune al silicei în soluțiile de aluminat.

Pentru extragerea aluminei din particula de sinter, ecuația cinetică se prezintă astfel [9]:

$$\frac{D_{Al}\,t\,(C_S-C_1)}{\gamma_k R^2} = \frac{1}{6}-\frac{\omega^2_0}{2}+\frac{\omega^3_0}{3} \quad \text{unde:} \qquad (25)$$

D_{Al} este coeficientul de difuziune a aluminei în soluțiile de aluminat;
γ_k — cantitatea de alumină dizolvată.

Înlocuind valorile respective și efectuînd integrarea, se ajunge la relația:

$$x^{g}_{Si} = \frac{4}{3}\pi R^3\,\alpha\,\varepsilon\,\gamma_k\,\frac{D_{Si}}{D_{Al}}\left(1-\omega^3_0\right) \qquad (26)$$

Cunoscînd aceste valori, se poate stabili relația pentru determinarea pierderilor de alumină:

$$x_{Al} = \frac{1{,}13}{1-0{,}66\ m}\times\frac{4}{3}\pi R^2\,\alpha\,\varepsilon\left[\left(C_s+\gamma_k\frac{D_{Si}}{D_{Al}}\right)\left(1-\omega^3_0\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{C_s-C_1}{2}\left(\omega^2_0+\omega_0-2\right)\right] \qquad (27)$$

Această ecuație este valabilă pentru o singură particulă, cu condiția ca, C_1 = constant. Dar, în practică, concentrația aluminei în soluție, în timpul desfășurării procesului, variază după relația:

$$C_1 = \beta\,\omega^3_o\,;\ \beta = \frac{G_o}{w} \quad \text{unde:} \qquad (28)$$

G_o este cantitatea de alumină în sinterul supus leșierii;
w — fluxul de soluție de leșiere.

Numărul de particule de sinter leșiate se determină cu relația:

$$N = \frac{G}{\frac{4}{3}\pi R^3\,(1-\varepsilon)\,\gamma\,\delta} \qquad (29)$$

unde:

γ este greutatea specifică a sinterului;
τ — conținutul de alumină în sinter.

Cunoscînd aceste valori, se poate determina expresia generală a pierderilor de alumină:

$$x_{Al} = \frac{1{,}13}{1-0{,}66\ m}\,G\,\alpha\,\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\,\frac{C_s}{\gamma\ \delta}\left[\Theta\left(1-\omega^3_0\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{1-\eta\ \omega^3_0}{2}\left(\omega^2_o+\omega_o-2\right)\right] \qquad (30)$$

unde:

$$\Theta = 1+\frac{\gamma k\cdot D_{Si}}{C_S\cdot D_{Al}}\,;\ \eta = \frac{\beta}{C_S}$$

Dacă se notează expresia inclusă în paranteză a relației generale de determinare a pierderilor secundare de alumină cu F și se consideră pentru sinterele de bauxită că $\Theta = 2$ și $\eta = 0{,}4$, variația lui F, funcție de ω_0, este dată în figura 5.

La începutul procesului de leșiere, cînd $\omega_0 = 1$, pierderile de alumină sînt egale cu zero. Pe măsura desfășurării în timp a procesului, o dată cu micșorarea lui ω_0, pierderile de alumină devin măsurabile, fapt ce demonstrează că are loc o descompunere intensă a silicatului bicalcic; în momentul în care se atinge, pentru condițiile date, valoarea reală a mărimii ω_0 ar trebui ca pierderile de alumină să se micșoreze. Acest fenomen în practică nu poate să se realizeze, deoarece raportul D_{Si}/D_{Al}, precum și Θ, se măresc concomitent cu micșorarea concentrației aluminei și silicei în soluțiile obținute.

Bibliografie

1. Lainer, A. I., Fabricarea aluminei, Moscova, 1961.
2. Abramov, V. I., Bazele teoretice ale electrometalurgiei aluminiului, Moscova, 1960.
3. Mališev, H. F., Izv. Vuz. Țvetnaia Metallurghi **6**, 1961, p. 65.
4. Avdeeva, T. I. Novolodskaia, A. A., Jurn. Prikl. Him. nr 2. 1966, p. 298.
5. Smirnov, M. N., Jurn. Prikl. Him. nr. 1, 1964, p. 16.
6. Romanov, L. G., Ponomarev, V. D., Prohorov, S. T. Jurn. Prikl. Him. nr. 8, 1964, p. 1671.
7. Axelrud, G. A., Abramov, V. I. s.a., Țvetnie Metalli nr. 2, 1971, p. 31.
78. Axelrud, G. A., Teoria extragerii prin difuzie a substanțelor din corpuri poroase. Lvovski politehniceskii Institut, 1959.
9. Kitler, I. N., Lainer, I. A., Nefelinele — o materie primă complexă pentru obținerea aluminei, Moscova, 1962, p. 237.

A. Cutcutache

Simularea și sinteza fluxurilor termice dintr-o instalație petrochimică

Utilizarea rațională a energiei termice în procesele chimice industriale prezintă o deosebită importanță ca urmare a rolului hotărîtor pe care îl are o astfel de formă de energie în desfășurarea procesului tehnologic, multitudinii aparatelor de producere sau consum a acestei energii, precum și ponderii economice pe care o deține aceasta în ansamblul cheltuielilor de investiție și exploatare a instalațiilor respective.

Dezvoltarea tehnologiilor moderne în care au loc atît consumul, cît și producerea energiei termice, a impus ca în cadrul aceleiași instalații să apară situația unor transporturi de energie termică sau fluxuri termice între diversele utilaje.

Analiza repartiției acestor fluxuri termice, așa cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [1], permite găsirea unei soluții care să asigure folosirea judicioasă a energiei termice pe ansamblul instalației, prin reducerea consumului de la surse externe și chiar crearea unor posibilități de livrare a energiei altor consumatori.

Aprofundîndu-se acest studiu, lucrarea prezintă un model matematic mai general de simulare a rețelei de fluxuri termice dintr-o instalație chimică. Ca metodă de analiză matematică s-a utilizat programarea liniară, întocmindu-se un sistem de ecuații compus din relații de bilanț gravimetric și de energie, precum și o funcție de eficiență care să reflecte sarcinile tehnice și economice impuse schemei de repartiție a fluxurilor termice. La scrierea sistemului de ecuații s-au avut în vedere, ca stadii ale modelului matematic, atît utilajele și dispozitivele în care are loc o transformare energetică a fluxurilor termice, cît și punctele din schemă unde apare necesitatea distribuirii unui flux.

S-a urmărit ca, în acest fel, simularea să reflecte mai exact problemele legate de rețelele de fluxuri termice dintr-o instalație în curs de proiectare sau existentă.

În cadrul modelului matematic prezentat, se face o deosebire între stadiile rețelei de fluxuri termice dependente de fluxurile de materiale tehnologice (de exemplu, aparate de transfer de căldură), denumite *stadii tehnologice,* și acele stadii a căror funcționalitate este determinată numai de fluxurile termice în sine, numite *stadii termice* (de exemplu, reductoare de presiune, rezervoare de stocare, expandoare etc.). Procedîndu-se astfel, a fost posibil ca, pornind de la aceeași metodă de analiză — programarea liniară — o dată cu simularea, să se facă și sinteza unor părți a rețelei de fluxuri termice și a stadiilor termice.

Prin sinteză, s-a urmărit stabilirea numărului de stadii termice și a legăturii dintre ele, astfel încît să se reducă cheltuielile de investiții și exploatare pe ansamblul instalației tehnologice.

1. Stadiile rețelei de fluxuri termice

În cele ce urmează, s-au considerat ca stadii ale unei rețele de fluxuri termice utilajele și dispozitivele în care au loc modificări de stare sau energetice ale fluxurilor termice, precum și nodurile rețelei în care se produce numai o distribuție a fluidelor ce alcătuiesc fluxurile termice. Pentru precizare, aceste stadii s-au împărțit în următoarele tipuri:

1. Stadii tehnologice în care se produc modificări ale conținutului de energie și/sau modificări de stare ale fluxurilor pe baza energiei termice preluate de la un fluid tehnologic.

În cele ce urmează, au fost notate cu *A* stadiile de acest tip în care are loc un proces de încălzire și cu *B,* cele în care are loc un proces de răcire.

Aceste stadii fac legătura dintre rețeaua de fluxuri termice și fluxurile de fluide tehnologice, prin ele putînd să se impună restricțiile modelului matematic cerute de procesul tehnologic, adică: debitele de căldură preluate sau cedate din/sau în proces, nivelele de temperatură la care se transferă energia termică, posibilitățile de interschimb a energiei termice cu consumatori sau surse externe instalației.

2. Stadii termice notate cu *C* care produc schimbarea prin detentă a *stării de agregare* a fluidului din fluxul respectiv.

3. Stadii *D* de stocare a fluidului care alcătuiește fluxul termic. În acest tip de stadiu termic poate avea loc și o schimbare prin detentă a *stării de agregare* a unei părți din fluid.

4. Stadii termice în care are loc numai o modificare a conținutului de energie termică a fluxurilor, independent de procesul tehnologic, de exemplu, prin reducerea presiunii (notate cu *E*).

5. Stadii *F*, reprezentînd *noduri* în rețeaua fluxurilor termice în care are loc numai distribuirea unui flux la alte stadii, ca, de exemplu, distribuitoare de abur, ramificații pe conducte etc.

Această clasificare a stadiilor a fost făcută pornind de la necesitățile matematice ale modelului, în scopul caracterizării mai precise a comportării diverselor elemente ale unei rețele de fluxuri, utilizînd relați matematice de bilanț termic și de energie. Evident

în scopul simplificării sistemului de ecuații, se pot comasa unele dintre stadii, însă aceasta implică o prelucrare ulterioară a rezultatelor obținute din modelul matematic de simulare.

Trebuie precizat că analiza stadiilor care compun o rețea de fluxuri termice reprezintă o etapă importantă în elaborarea modelului specific unei instalații tehnologice în faza de proiectare. Această observație se referă, în special, la stadiile termice, unde nedefinirea, de exemplu, a stadiilor de ramificare poate duce la modele matematice avînd soluții multiple, ceea ce îngreuiază interpretarea rezultatelor.

2. Analiza schemei de principiu a unei rețele de fluxuri termice

Schema rețelei de fluxuri termice are o configurație care depinde de mai mulți factori, principalii fiind: tipul fluidelor care alcătuiesc fluxurile, precum și schema tehnologică. Atunci cînd există mai multe tipuri de fluide purtătoare de energie termică care nu au o legătură gravimetrică sau de transfer de căldură între ele, este necesar să se întocmească mai multe scheme, pentru fiecare dintre ele fiind necesar un model matematic aparte.

Se constată, de asemenea, că o schemă general valabilă nu poate să se refere decît la tipul de stadii, numărul acestora fiind variabil de la o aplicație la alta.

Însăși analiza prin model matematic a unei astfel de rețele poate duce la eliminarea unora dintre stadiile termice propuse inițial.

O rețea de fluxuri termice avînd definite tipuri de stadii componente, precum și numărul de stadii tehnologice impuse prin procesul tehnologic, trebuie să conțină numărul maximal de stadii termice, precum și toate legăturile posibile între ele sau între ele și surse sau consumatori externi. În felul acesta se poate obține un model cu număr maxim de grade de libertate, deci, cu posibilitatea alegerii soluției celei mai bune prin programare liniară.

Pentru precizarea ideilor expuse, precum și în scopul ușurării înțelegerii relațiilor de calcul ale modelului matematic, s-a întocmit o schemă (fig. 1) conținînd toate tipurile de stadii prezentate la punctul 1. Ca fluide purtătoare de energie termică s-au considerat: aburul la diverse niveluri de presiuni, condensatul și apa demineralizată.

În stadiile A se produce abur prin încălzirea condensatului cu ajutorul unor cantități de căldură Q_{jA} provenite din procesul tehnologic. Aburul este livrat în exterior sau este repartizat apoi la stadiile B, unde acesta condensează, cedînd cantitățile de căldură Q_{jB} unor fluide tehnologice. Stadiile B pot fi alimentate cu abur și din exteriorul instalației. Stadiile A și B aparțin primului tip prezentat la punctul 1. Prin debitele de căldură Q_{jA} și Q_{jB}, ca și prin nivelurile de temperatură ale aburului, se realizează legătura cu procesul tehnologic. Numărul

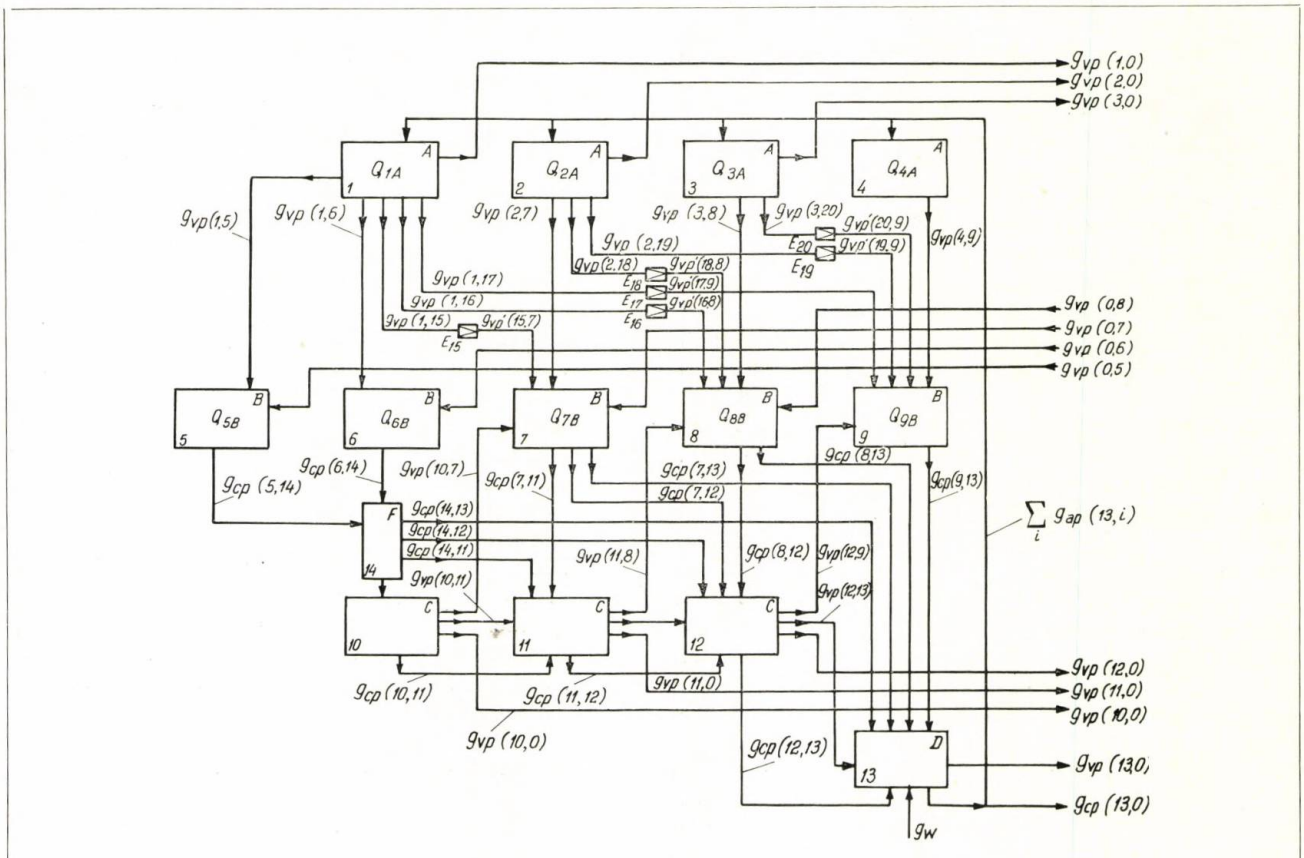


Fig. 1

acestor stadii este impus, ele fiind, totodată, şi utilaje tehnologice.

Livrarea aburului de la stadiile *A* şi *B* se poate face direct, atunci cînd ele lucrează la aceleaşi nivele de presiuni sau prin reductoare de presiune. Reductoarele de presiune sînt stadii termice de tip *E*, numărul lor urmînd să fie stabilit prin modelul matematic, deoarece acestea nu sînt legate de procesul tehnologic. În schemă, s-a prevăzut numărul maxim posibil de astfel de stadii. Se poate constata uşor că acest număr maxim depinde de numărul stadiilor *A* şi *B*, precum şi de numărul nivelurilor de presiuni, prin relaţia:

$$N_E = \sum_{i=1}^{np} \left[n_{Ai} \cdot \sum_{k=i+1}^{np} n_{Bk} \right] \qquad (1)$$

presupunînd că atît stadiile *A*, cît şi *B* lucrează la niveluri de presiuni, notate în ordine descrescătoare $i = 1 \cdots np$.

În relaţia (1), s-a notat:

N_E — numărul maxim de stadii de tip *E*;

n_{Ai} — numărul de stadii *A* lucrînd la nivelul de presiune *i*;

n_{Bj}; n_{Bk} — numărul de stadii *B* lucrînd la nivelul de presiune *j*, respectiv *k*;

n_p — numărul nivelurilor de presiuni.

Condensatul, provenind din stadiile *B*, este trimis la stadiile *C* în care are loc producerea de abur secundar prin expandare.

Numărul maxim al acestora — N_c — utilizînd notaţiile de mai sus, va fi dat de relaţia:

$$N_c = n_p - 1 \qquad (2)$$

Din fiecare stadiu *C*, aburul secundar este trimis spre un stadiu *B*, avînd aceeaşi presiune de lucru şi spre exterior, iar condensatul obţinut şi o parte din aburul secundar este furnizat unui stadiu *C* cu presiune de lucru imediat inferioară.

Din ultimul stadiu *C*, condensatul este introdus într-un stadiu termic *D* cu rol de stocare a condensatului. În acest stadiu, se poate adăuga apă demineralizată pentru menţinerea constantă a balanţei gravimetrice de apă-abur din schemă, acoperind pierderile şi livrările de abur sau condensat spre consumatorii externi instalaţiei.

Distribuirea condensatului provenit din stadiile *B* către stadiile *C* sau *D* se realizează prin intermediul unor stadii *F*. Numărul maxim al stadiilor *F* (N_F) este egal cu numărul nivelurilor de presiuni la care se lucrează cel puţin două stadii *B*.

Conform celor de mai sus, schema reţelei de fluxuri termice este necesar să fie analizată şi din punct de vedere al numărului maxim de legături dintre stadii.

Revenind la schema de principiu propusă se găseşte că:

a) numărul de fluxuri formate din abur este:

$$N_v = N_E + \sum_{i=1}^{np} n_{Ai}\, n_{Bi} + \sum_{j=1}^{ne} n_{Bj} + \sum_{j=1}^{ne} n_{Aj} + \sum_{k=2}^{np} (n_{Bk} + 2) + 1 \qquad (3)$$

Tabela 1

Notaţia din modelul matematic şi schemă	Notaţia din ecuaţiile de calcul	Notaţia din modelul matematic şi schemă	Notaţia din ecuaţiile de calcul
$g_{v_{18}}(1,0)$	x_1	$g_{c_5}(6,11)$	x_{42}
$g_{v_{18}}(1,4)$	x_2	$g_{c_{2\cdot5}}(7,13)$	x_{26}
$g_{v_{18}}(1,5)$	x_3	$g_{v_{2\cdot5}}(10,8)$	x_{34}
$g_{v_{18}}(1,14)$; $g_{v_5}(14,6)$	x_5	$g_{v_{2\cdot5}}(0,8)$	x_{48}
$g_{v_{18}}(1,15)$; $g_{v_{2\cdot5}}(15,7)$	x_4	$g_{c_{2\cdot5}}(8,13)$	x_{23}
$g_{v_{18}}(1,17)$; $g_{v_{2\cdot5}}(17,8)$	x_{36}	$g_{c_{18}}(12,9)$	x_{32}
$g_{v_5}(2,0)$	x_6	$g_{c_{18}}(12,10)$	x_{31}
$g_{v_5}(2,6)$	x_7	$g_{c_{18}}(12,11)$	x_{41}
$g_{v_5}(2,16)$; $g_{v_{2\cdot5}}(16,7)$	x_{37}	$g_{c_{2\cdot5}}(13,11)$	x_{44}
$g_{v_5}(2,18)$; $g_{v_{2\cdot5}}(18,8)$	x_{45}	$g_{v_5}(9,0)$	x_{39}
$g_{v_{2\cdot5}}(3,7)$	x_8	$g_{c_5}(9,10)$	x_{35}
$g_{v_{2\cdot5}}(3,0)$	x_{47}	$g_{v_5}(9,10)$	x_{43}
$g_{v_{2\cdot5}}(3,8)$	x_9	$g_{v_{2\cdot5}}(10,11)$	x_{15}
$g_{a_1}(11,1)$	x_{17}	$g_{v_{2\cdot5}}(10,0)$	x_{40}
$g_{a_1}(11,2)$	x_{18}	$g_{c_{2\cdot5}}(10,11)$	x_{25}
$g_{a_1}(11,3)$	x_{19}	$g_{v_1}(11,0)$	x_{12}
$g_{v_{18}}$ (0,4)	x_{10}	$g_{v_{2\cdot5}}(10,7)$	x_{16}
$g_{c_{18}}(4,12)$	x_{28}	$g_{v_{2\cdot5}}(0,7)$	x_{14}
$g_{v_{18}}(0,5)$	x_{13}	g_w	x_{24}
$g_{c_{18}}(5,12)$	x_{29}	q_{15E}	x_{22}
$g_{v_5}(9,6)$	x_{33}	q_{17E}	x_{38}
$g_{v_5}(0,6)$	x_{11}	q_{18E}	x_{46}
$g_{c_5}(6,10)$	x_{27}	q_{14E}	x_{21}

b) numărul de fluxuri corespunzătoare condensului este:

$$N_e = \sum_{i=1}^{np} [(n_p + 1 - i) \cdot n_{Bi} - F] + \sum_{i=1}^{np} n_{Ai} + n_p \qquad (4)$$

unde, în plus faţă de notaţiile precedente:

n_e reprezintă numărul de trepte de presiune la care se poate livra sau prelua abur din exterior.

$F = 1$, dacă la nivelul de presiune „*i*" există un stadiu *F* şi $F = 0$ în caz contrar.

3. Ecuaţiile modelului matematic al unei reţele de fluxuri termice

Cunoscînd numărul maximal de stadii, precum şi numărul de legături posibile între ele, sistemul de ecuaţii care modelează o reţea de fluxuri termice se

poate întocmi scriind ecuațiile de bilanț termic și de materiale pentru fiecare stadiu [1, 2].

Avînd în vedere notațiile din tabela 1, precum și din schema de principiu (fig. 1), se pot scrie următoarele relații care modelează diversele tipuri de stadii:

Stadii A_j

$$\sum_i g_{vp}(ji) + g_{vp}(jo) - g_{ap}(ij) = 0 \tag{5}$$

$$i_{vpj} \sum_i g_{vp}(ji) + i_{vpj}\, g_{vp}(jo) - i_{apj}\, g_{ap}(ij) = Q_{jA} \tag{6}$$

Dacă se notează nivelele de presiune în ordine descrescătoare de la 1 la n_p și presupunînd că stadiul A_j lucrează la nivelul de presiune k, atunci numărul de elemente al sumei $\sum_i g_{vp}(ji)$ este:

$$N_{Av} = r_{Bk} + \sum_{j=k+1}^{n_p} n_{Bj}$$

Stadii B_j:

$$\sum_i g_{vp}(ij) + g_{vp}(oj) - \sum_i g_{cp}(ji) = 0 \tag{7}$$

$$i_{vpj} \sum_i g_{vp}(ij) + i_{vpj}\, g_{vp}(oj) - i_{cpj} \sum_i g_{cp}(ji) = Q_{jB} \tag{8}$$

Considerînd că stadiul B_j lucrează la nivelul de presiune k, atunci suma $\sum_i g_{vp}(ij)$ va avea un număr de elemente:

$$N_{Bv} = \sum_{i=1}^{k} n_{Ak}.$$

iar suma $\sum_i g_{cp}(ji)$ va fi compusă din:

$$N_{Bc} = n_p$$

elemente.

Stadii C_j:

$$g_{vp}(jo) + \sum_i g_{vp}(ji) - \frac{1}{f \cdot r_{pj}} \sum_i [g_{cp}(ij)\,(e \cdot i_{cpi} - i_{apj})] = 0 \tag{9}$$

$$\sum_i g_{cp}(ij) - \sum_i g_{vp}(ji) - g_{ap}(ji) - g_{vp}(jo) = 0 \tag{10}$$

Dacă nivelul de presiune al stadiului c_j este k, rezultă că suma $\sum_i g_{vp}(ji)$ are:

$$N_{cv} = 2 + n_B(k-1)$$

termeni, iar suma $\sum_i g_{cp}(ij)$ are:

$$N_{ac} = k \text{ termeni}$$

Stadii D_j:

$$g_{vp}(jo) - \frac{1}{f \cdot r_{pj}} \left[\sum_i g_{cp}(ij)\,(e \cdot i_{cpi} - i_{apj}) + \right.$$

$$\left. + g_w(oj)\,(e \cdot i_w - i_{apj}) + \sum_i g_{vp}(ij)\,(e \cdot i_{vpi} - i_{apj}) \right] = 0 \tag{11}$$

$$\sum_i g_{cp}(ij) + \sum_i g_{vp}(ij) + g_w(oj) -$$

$$- \sum_i g_{ap}(ji) - g_{ap}(jo) - g_{vp}(jo) = 0 \tag{12}$$

În aceste relații, suma $\sum_i g_{cp}(ij)$ va avea:

$$N_{Dc} = \sum_{i=1}^{r_p} n_{Bi}$$

termeni, suma $\sum_i g_{vp}(ij)$ va conține:

$$N_{Dv} = 2$$

termeni, iar suma $\sum_i g_{ap}(ji)$ este formată din:

$$N_{Da} = \sum_{i=1}^{n_p} n_{Ai}$$

termeni.

Stadii E_j:

$$i_{vpi}\, g_{vp}(ij) - i_{vpj}\, g_{vp}(ij) = q_{jE} \tag{13}$$

unde: $i_{vpi} \neq i_{vpj}$.

Stadii F_j:

$$\sum_i g_{cp}(ij) - \sum_i g_{cp}(ji) = 0 \tag{14}$$

În relația (14) pentru nivelul de presiuni k numărul termenilor primei sume este:

$$N_{Fc1} = n_{Bk}.$$

iar a celei de a doua sume:

$$N_{Fc2} = n_p.$$

Sistemul de ecuații ale modelului matematic pentru simularea unei rețele de fluxuri termice va fi alcătuit cu ajutorul relațiilor (5) — (14), numărul acestora fiind calculat pe baza relațiilor de la punctul 3. Evident, în funcție de particularitățile instalației, se pot adăuga sistemului ecuații sau inecuații suplimentare, însă se va avea în vedere că acestea reduc numărul gradelor de libertate, ceea ce, în unele cazuri, poate duce la abateri de la soluția cea mai bună. Necunoscutele sistemului le reprezintă debitele gravimetrice notate cu g. În plus, pentru stadiile E_j se adaugă cantitățile de căldură q_{jE} pierdute prin dispozitivele de reducere a presiunii.

Condițiile impuse de schema tehnologică se reflectă asupra modelului prin:

— cantitățile de căldură Q_{jA} și Q_{jB} furnizate sau primite de la fluidele tehnologice;

— nivelele de presiuni caracterizate prin entalpiile i_{vp} și i_{cp};

— numărul stadiilor A și B care corespunde cu numărul de utilaje în care se transferă cantitățiile de căldură Q_{jA} și Q_{jB} între fluxurile termice și cele de materiale tehnologice.

Se poate ușor constata că, numărul necunoscutelor sistemului, fiind mai mare decît numărul ecuațiilor și deoarece ecuațiile sînt liniare găsirea soluțiilor se poate face prin metoda SIMPLEX.

În acest scop, este necesar să se adauge o funcție de eficiență sau funcție scop, care să reflecte toate condițiile tehnice și economice impuse rețelei de fluxuri termice.

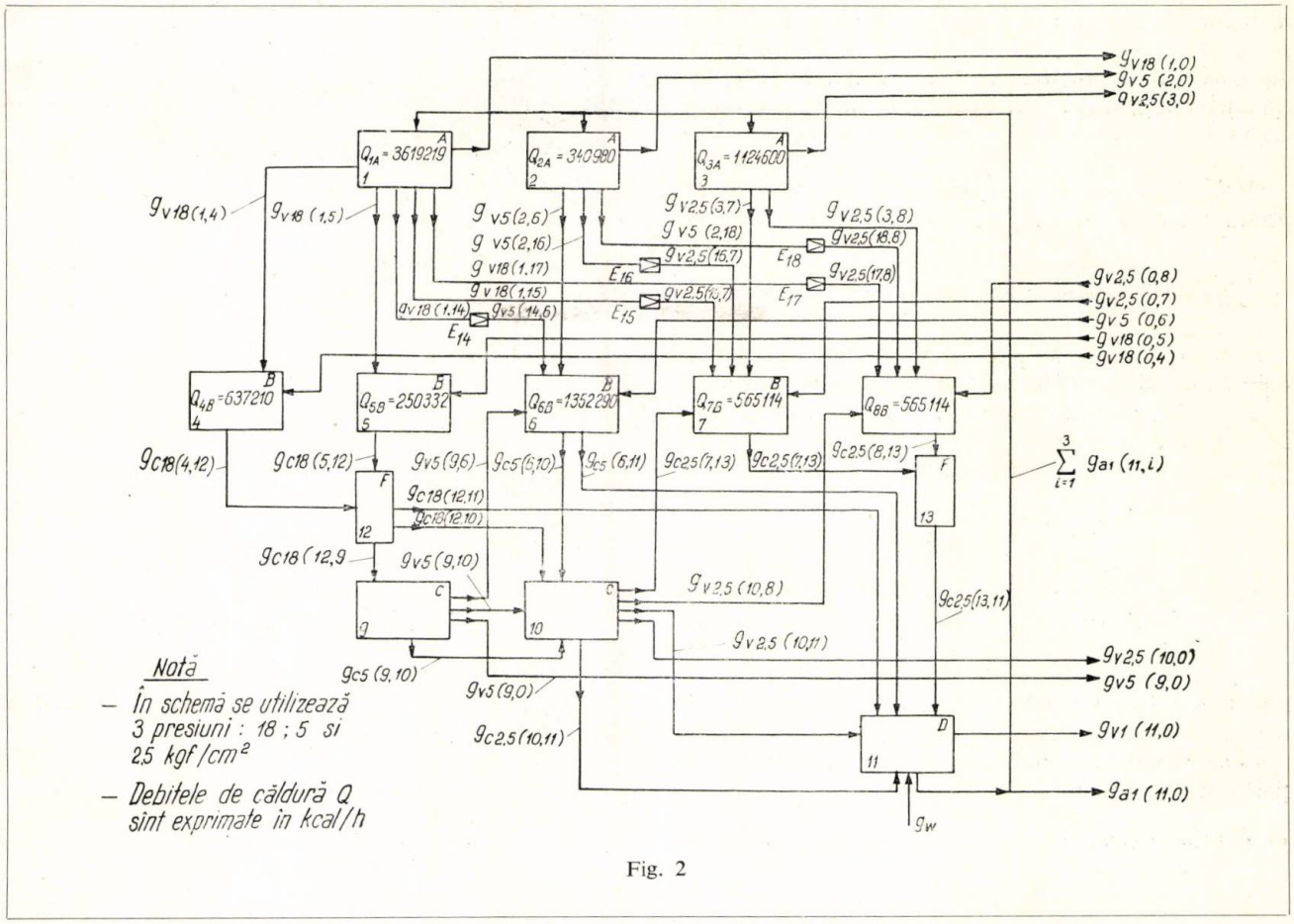


Fig. 2

4. Funcția scop

Așa cum s-a subliniat mai înainte, modelul matematic de față își propune ca, pe lîngă simularea rețelei de fluxuri termice, să facă și o sinteză a acelei părți din schemă alcătuită din stadii termice. Sinteza se referă la stadiile de tip *C*, *D*, și *E*, al căror număr nu depinde de procesul tehnologic. Pentru rezolvarea acestor două probleme, funcția scop a fost alcătuită din două grupe de termeni.

Prima grupă [1] reprezintă diferența dintre încasările anuale obținute prin vînzarea energiei termice sub formă de abur și condensat și cheltuielile anuale generate de cumpărarea de la surse externe a aburului și apei demineralizate, precum și cheltuielile datorate pierderilor energiei termice (de exemplu sub formă de abur secundar expandat).

Acest prim termen se poate scrie sub forma:

$$F_1 = p_q T \sum_j g_{tp}(jo)\, i_{tpj} + p_w T \frac{g_{ap}(jo)}{d_{apj}} -$$

$$- p_q T \sum_j g_{tp}(oj)^i\, vpj - p_q T\, q_{jE} - \frac{Fw}{d_w} g_w(oj). \qquad (15)$$

A doua grupă de termeni cuprinde cheltuielile anuale de exploatare și investiții aferente stadiilor de tip *C*, *D* și *E*. Această grupă stabilește *fiabilitatea* unora din stadiile caracteristice fluxurilor termice.

Relația utilizată s-a determinat considerînd că, pentru stadiile *C* și *D*, cheltuielile anuale sînt proporționale cu volumele expandoarelor și rezervoarelor de condensat:

$$C_1 = \left(a + \frac{1}{T_{am}}\right) \cdot p \cdot V$$

iar pentru stadiul *E* aceste cheltuieli sînt proporționale cu debitul care trece prin reductorul de presiune:

$$C_2 = \left(a + \frac{1}{T_{am}}\right) \cdot p \cdot g_{tp}(ij).$$

Cu aceste observații, termenul al doilea este:

$$F_2 = -\left(a + \frac{1}{T_{am}}\right) p_e b_1 \left[\sum_i \frac{g_{tp}(ji)}{d_{tpj}} + \frac{g_{tp}(jo)}{d_{tpj}}\right] -$$

$$- \left(a + \frac{1}{T_{am}}\right) p_r b_2 \left(\frac{g_{tp}(jo)}{d_{tpj}} + 0{,}25\, \frac{g_{ap}(jo)}{d_{apj}}\right) -$$

$$- \left(a + \frac{1}{T_{am}}\right) p_p \sum_i g_v(ij) \qquad (16)$$

Soluția modelului matematic se obține punînd condiția atingerii maximului funcției scop:

$$F = F_1 + F_2 = \max.$$

Exemplu numeric

Modelul matematic expus s-a aplicat pe o instalație cu o schemă care conține toate tipurile de stadii indicate la punctul 3.

Schema rețelei de fluxuri termice, prezentată în figura 2, a fost întocmită luînd în considerare condițiile restrictive impuse de procesul tehnologic privind numărul de stadii tehnologice comune fluxurilor termice și de materiale tehnologice. Există trei stadii

A în care se produce recuperativ abur la trei niveluri de presiuni — 18; 5 și 2,5 kgf/cm² — pe seama căldurii extrase de la fluidele tehnologice. La aceleași niveluri de presiuni, lucrează cinci stadii B, unde, prin condensarea aburului, se încălzesc fluidele tehnologice.

Deci, numărul de stadii tehnologice și niveluri de presiuni impuse va fi:

$$n_{A1} = 1; \quad n_{A2} = 1; \quad n_{A3} = 1$$
$$n_{B1} = 2; \quad n_{B2} = 1; \quad n_{B3} = 2 \text{ și } n_p = 3.$$

Ca urmare:

— numărul de stadii C, conform relației (2), este:

$$N_C = n_p - 1 = 2;$$

— numărul de stadii E din relația (1) va fi:

$$N_E = 1 \cdot (1+2) + 1 \cdot (2) = 5;$$

— numărul de stadii F s-a ales egal cu 2, și anume, condensatul provenit de la stadiile 4 și 5 (presiune de lucru 18 kgf/cm²) se colectează într-o conductă de unde se distribuie la stadiile 9, 10 și 11, iar condensatul de la stadiile 7 și 8 (presiune de lucru 2,5 kgf/cm²) este trimis într-o conductă comună de unde se alimentează stadiul 11;

— numărul de fluxuri pentru abur, conform relației 3, s-a găsit egal cu:

$$N_v = 5 + (1 \cdot 2) + (1 \cdot 1) + (1 \cdot 2) + 2 + 4 + (1 + 2) + (2 + 2) + 1 = 24;$$

— numărul de fluxuri pentru condensat va fi (relația 4):

$$N_c = (3 + 1 - 1) \cdot 2 - 1 + (3 + 1 - 2) \cdot 2 - 1 + (3 + 1 - 3) \cdot 2 + 3 + 3 = 16$$

În scopul rezolvării sistemului de ecuații al modelului pe un calculator electronic, s-a făcut echivalența de notații dată în tabela 1.

Tabela 2 cuprinde caracteristicile fluidelor termice care compun fluxurile și debitele de căldură primite sau furnizate procesului tehnologic de către aceste fluide.

Cu aceste observații, sistemul de ecuații care formează modelul matematic va fi:

Stadiul A 1

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_{36} - x_{17} = 0$$
$$668{,}15\,x_1 + 668{,}15\,x_2 + 668{,}15\,x_3 + 668{,}15\,x_4 + 668{,}15\,x_5 + 668{,}15\,x_{36} - 90\,x_{17} = 3\,619\,219$$

Stadiul A 2

$$x_6 + x_7 + x_{37} - x_{18} + x_{45} = 0$$
$$658{,}3\,x_6 + 658{,}3\,x_7 + 658{,}3\,x_{37} + 658{,}3\,x_{45} - 90\,x_{18} = 340\,980$$

Stadiul A 3

$$x_8 + x_9 - x_{19} = 0$$
$$652{,}3\,x_8 + 652{,}3\,x_9 - 90\,x_{19} = 1\,124\,600$$

Stadiul B 4

$$x_2 + x_{10} - x_{28} = 0$$
$$668{,}15\,x_2 - 668{,}15\,x_{10} - 213{,}00\,x_{28} = 637\,210$$

Stadiul B 5

$$x_3 + x_{13} - x_{29} = 0$$
$$668{,}15\,x_3 + 668{,}15\,x_{13} - 213{,}00\,x_{29} = 250\,330$$

Stadiul B 6

$$x_5 + x_7 + x_{33} + x_{11} - x_{27} - x_{42} = 0$$
$$658{,}3\,x_5 + 658{,}3\,x_7 + 658{,}3\,x_{33} + 658{,}3\,x_{11} - 159{,}3\,x_{27} - 159{,}3\,x_{42} = 1\,352\,290$$

Stadiul B 7

$$x_4 + x_{37} + x_8 + x_{14} + x_{16} - x_{26} = 0$$
$$652{,}3\,x_4 + 652{,}3\,x_{37} + 652{,}3\,x_8 + 652{,}3\,x_{14} + 652{,}3\,x_{16} - 138{,}55\,x_{26} = 656\,114$$

Stadiul B 8

$$x_9 + x_{34} + x_{36} + x_{45} - x_{23} = 0$$
$$652{,}3\,x_9 + 652{,}3\,x_{34} + 652{,}3\,x_{36} + 652{,}3\,x_{45} - 138{,}55\,x_{23} = 565\,114$$

Stadiul C 9

$$x_{32} - x_{39} - x_{43} - x_{33} - x_{35} = 0$$
$$x_{43} + x_{33} + x_{39} - 0{,}10216291\,x_{32} = 0$$

Stadiul C 10

$$x_{31} + x_{27} + x_{43} + x_{35} - x_{40} - x_{16} - x_{34} - x_{15} - x_{25} = 0$$
$$x_{16} + x_{15} + x_{40} + x_{34} - 0{,}981463\,x_{43} - 0{,}14082832\,x_{31} - 0{,}03524606\,x_{27} = 0$$

Tabela 2

Caracteristici fizice fluide	Presiunea, kgf/ cm²					
	18		5		2,5	
Entalpia abur i_{vpj}, kcal/kg	668,15		658,3		652,3	
Entalpia condens i_{cpj} kcal/kg	213		159,3		138,55	
Căldura latentă r_{pj} kcal/kg	455,15		499		513,65	
	stadiul	debit de căldură, kcal/h	stadiul	debit de căldură, kcal/h	stadiul	debit de căldură, kcal/h
	1	3 619 219	2	340 980	3	1 124 600
	4	637 210	6	1 352 290	7	565 114
	5	250 332	9	—	8	565 114

Stadiul D 11

$$x_{15} + x_{44} + x_{41} + x_{42} + x_{25} + x_{24} - x_{12} - x_{30} - x_{17} - x_{18} - x_{19} = 0$$

$$x_{12} - 0{,}08656428\ x_{44} + 0{,}12385505\ x_{24} - 0{,}08656528\ x_{15} - 0{,}394727\ x_{41} - 0{,}295212\ x_{42} - 1{,}03859362\ x_{25} = 0$$

Stadiul E 14

$$9{,}85\ x_5 - x_{21} = 0$$

Stadiul E 15

$$15{,}85\ x_4 - x_{22} = 0$$

Stadiul E 16

$$6\ x_{37} - x_{20} = 0$$

Stadiul E 17

$$15{,}85\ x_{33} - x_{38} = 0$$

Stadiul E 48

$$6\ x_{45} - x_{46} = 0$$

Stadiul F 19

$$x_{31} + x_{32} + x_{41} - x_{28} - x_{29} = 0$$

Stadiul F 20

$$x_{26} + x_{23} - x_{44} = 0$$

Analiza schemei tehnologice şi a posibilităţilor de montaj a dus la concluzia că fluxul $x_{34} = g_{v2.5}(10,8)$ este necesar să se elimine. Ca urmare, s-a introdus în modelul matematic restricţia suplimentară:

$$x_{34} = 0$$

Funcţia scop, ataşată sistemului, a fost scrisă conform relaţiilor (15) şi (16) pentru: $e = 0{,}98$; $f = 0{,}975$; $b_1 = b_2 = 0{,}001444$; $T = 8000$ h/an; preţul căldurii preluate din exterior $p_q = 56$ lei/Gcal; preţul căldurii produse în instalaţie $p_q = 40$ lei/Gcal; $p_e = 7000$ lei/m³, la presiunea de 5 kgf/cm² (stadiul 9); $p_e = 5400$ lei/m³ la presiunea de 2,5 kgf/cm² (stadiul 10); $p_r = 5400$ lei/m³; $p_w = 12{,}5$ lei/m³; $T_{am} = 10$ ani.

S-a obţinut:

$$213{,}808\,x_1 - 0{,}32\,x_{22} - 0{,}32\,x_{21} + 210{,}556\,x_6 - 299{,}3312\,x_{10} - 294{,}8512\,x_{11} - 203{,}264\,x_{12} + 208{,}736\,x_{40} - 229{,}3312\,x_{13} - 294{,}9184\,x_{14} - 1{,}119999\,x_{16} - 103{,}594737\,x_{24} + 103{,}225543 \cdot x_{30} - 0{,}857923\,x_{33} - 1{,}119999\,x_{34} - 0{,}3691948 \cdot x_{17} - 0{,}3691948\,x_{18} - 0{,}3691948\,x_{19} - 1{,}119999 \cdot x_{15} - 0{,}32\,x_{38} - 0{,}32\,x_{20} - 0{,}32\,x_{46} + 210{,}656 \cdot x_{39} - 0{,}32\,x_{46} + 208{,}736\,x_{47} - 294{,}9184 \cdot x_{48} = \max.$$

Calculele, prin metoda SIMPLEX, au fost efectuate cu un calculator electronic, durata efectivă de execuţie a acestora fiind 1 minut.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 3, în comparaţie cu soluţia adaptată la proiectarea instalaţiei.

Din analiza rezultatelor, se constată că stadiul 9 (expandorul de presiune 5 kgf/cm²) a fost eliminat din schemă, nu se consumă abur din exterior, dar, în schimb, se livrează abur la presiune de 18 şi 2,5 kgf/cm² şi amestec apă demineralizată-condensat.

Faţă de soluţia din proiect, există unele deosebiri în ceea ce priveşte debitele de fluide termice datorate faptului că, în funcţia de eficienţă, s-a considerat că este posibilă livrarea de amestec condensat-apă demineralizată în exteriorul instalaţiei.

Tabela 3

Fluxul	Valorile fluxurilor, kg/h	
	conform proiectului	rezultate din modelul matematic
$x_1 = g_{v18}(1,0)$	1600	2200
$x_2 = g_{v18}(1,4)$	1400	1400
$x_3 = g_{v18}(1,5)$	550	550
$x_5 = g_{v18}(1,14) = g_{v5}(14,6)$	2710	2110
$x_7 = g_{v5}(2,6)$	0	600
$x_8 = g_{v2.5}(3,7)$	900	900
$x_9 = g_{v2.5}(3,8)$	1100	1100
$x_{11} = g_{v5}(0,6)$	0	0
$x_{12} = g_{v1}(11,0)$	300	0
$x_{15} = g_{v2.5}(10,11)$	200	0
$x_{16} = g_{v2.5}(10,7)$	200	200
$x_{17} = g_{a1}(11,1)$	6260	6260
$x_{18} = g_{a1}(11,2)$	600	600
$x_{19} = g_{a1}(11,3)$	2000	2000
$x_{21} = g_{14}E$	26 693,5	20 783,5
$x_{23} = g_{c2.5}(8,13)$	1100	1100
$x_{24} = g_w$	2500	4536
$x_{25} = g_{c2.5}(10,11)$	4260	4290
$x_{26} = g_{c2.5}(7,13)$	1100	1100
$x_{27} = g_{c5}(6,10)$	2710	2710
$x_{28} = g_{c18}(4,12)$	1400	1400
$x_{29} = g_{c18}(5,12)$	550	550
$x_{30} = g_{a1}(11,0)$	0	2165
$x_{31} = g_{c18}(12,10)$	1950	1950
$x_{34} = g_{v2.5}(10,8)$	0	0
$x_{40} = g_{v2.5}(10,0)$	0	170
$x_{44} = g_{c2.5}(13,11)$	2200	2200
Funcţia de eficienţă	138154	249421

S-au refăcut calculele, eliminînd restricţia suplimentară:

$$x_{34} = 0$$

Repartiţia fluxurilor au fost aceleaşi, cu deosebirea că, în raport cu variabilele x_{16} şi x_{34}, s-a obţinut o

soluție multiplă, adică oricare din cele două variabile sau o combinație a lor, astfel ca:

$$x_{16} + x_{34} = g_{v\,2\cdot5}\,(10{,}7) + g_{v\,2\cdot5}\,(10{,}8) = 200$$

duc la aceeași valoare a funcției de eficiență. Ca urmare, restricția $x_{34} = 0$, impusă sistemului de ecuații, nu modifică soluția problemei.

5. Concluzii

Modelul matematic prezentat permite determinarea soluției celei mai bune în ceea ce privește distribuția fluxurilor termice și a numărului optim de stadii termice la faza de proiectare a unei instalații.

Rezultatele depind de scopul urmărit și de condițiile impuse rețelei de fluxuri termice prin funcția de eficiență atașată modelului. În unele situații, prin simularea unei instalații existente, acest model asigură obținerea unor îmbunătățiri în funcționarea acesteia, precum și reducerea cheltuielilor anuale de exploatare, reflectată, în primul rînd, în scăderea consumurilor de energie termică.

NOTAȚII

T — nr. anual de ore de funcționare
p_q — prețul căldurii — lei/Gcal
p_w — prețul condensatului sau apei demineralizate lei/m³
a — cota anuală de amortizare a investițiilor
p_e — costul unității constructive a expandorului lei/m³
p_r — costul unității constructive a rezervorului de condensat, lei/m³
p_p — costul reductorului de presiune pe unitatea de debit, lei/kg/h
d — greutatea specifică, kg/m³
i — entalpia, kcal/kg
g — debit gravimetric, kg/h
Q — debit de căldură, kcal/h
r — căldura latentă de vaporizare, kcal/kg
T_{am} — durata de amortizare a investițiilor
$e = 0{,}98$ — randamentul termic al expandorului sau rezervorului de condensat care ține seama de pierderile de căldură în conducte sau în izolația termică a utilajului [3]
$f = 0{,}975$ — titlul aburului secundar care se separă în expandor sau în rezervorul de condensat [3]
$b_1 = b_2 = \frac{1{,}3}{900} = 0{,}001444$ — constantă pentru calculul volumului rezervorului de condensat sau expandorului [3]
V — volumul rezervorului de condensat sau expandorului

INDICI

A, B, C, D — tipul stadiului
i, j — nr. stadiului
(ij) — fluxul la care este atașată perechea de indici are sensul de la stadiul i la stadiul j
(ji) — fluxul însoțit de perechea de indici are sensul de la stadiul j la i
(oj) — pereche de indici care arată că fluxul provine din exterior și merge la stadiul j
a — condensat în rezervorul de condens sau expandor
v — vapori
c — condensat
w — apă demineralizată
q — căldură
p — presiune

Bibliografie

1. Cutcutache, A., Rev. Chim. nr. 11, 1969, p. 673.
2. Bouilloud, Ph., Hydrocarbon Procesing, aug. 1969, p. 127.
3. * * * Manualul inginerului termotehnician, II, București, Ed. tehnică, 1961.

RECENZIE

G. E. BAIULESCU ȘI T. NĂȘCUȚIU **Metode fizice de analiză a urmelor**, Ed. tehnică, București, 1974, 210 p.

Apariția lucrării „Metode fizice de analiză a urmelor" de G. E. Baiulescu și T. Născuțiu, acoperă un gol resimțit de multă vreme în literatura chimică din țara noastră.

Astfel, deși domeniul de analiză a urmelor s-a dezvoltat din ce în ce mai mult, diverse laboratoare de cercetare și uzinale preocupîndu-se de mai multă vreme de aceste probleme, nu exista un material concentrat privind subiectul respectiv.

De aceea, cartea a și încercat să cuprindă, într-un volum destul de restrîns de altfel, o gamă cît mai largă de probleme legate de analiza urmelor. Menționăm printre acestea problemele legate de cadrul general al analizei de urme, adică problemele de contaminare, concentrare și purificare, cît și problemele legate de metodele de analiză efectivă a elementelor în urme.

Desigur realizarea unui astfel de proiect a necesitat din partea autorilor o informare deosebit de vastă și un efort susținut de concentrare a materialului.

Lucrarea pune astfel la dispoziția cititorilor, chimiști, ingineri chimiști, fizicieni, biologi, precum și studenților în domeniile respective un material de informare deosebit de valoros.

Fără a putea aprofunda domeniile abordate, fiecare capitol al lucrării constituie o introducere în diverse probleme legate de analiza urmelor. Astfel, pot fi găsite în această carte, informații prețioase privind principiile și principalele aplicații referitoare la metoda absorbției atomice, spectroscopie de masă cu scînteie, fluorescență de raze X, microanaliza cu sonda electronică, diverse metode electrometrice moderne, metodele cinetice și enzimatice de analiză, metodele radiometrice și radiochimice de analiză.

Experiența îndelungată a autorilor în utilizarea unora din aceste metode a făcut ca editarea acestui material să constituie și un prilej de prezentare a unor rezultate originale în domeniul analizei urmelor.

Pe lîngă deosebitele calități ale lucrării, s-au strecurat desigur și unele lipsuri, unele imprecizii în definirea unor noțiuni și unele erori de editare, inerente unei lucrări care prelucrînd o cantitate foarte mare de informații, încearcă o condensare atît de puternică a acestora.

Lucrarea constituie în concluzie un ghid practic și teoretic deosebit de util pentru o gamă foarte largă de cititori cu preocupări în domeniul analizei chimice.

V. Gh. Vodă

APLICAŢII ALE ANALIZEI DE REGRESIE ÎN CHIMIE

În multe probleme de chimie, practicianul este interesat în stabilirea unor legături cantitative între o caracteristică investigată, de exemplu, numărul de ioni rămaşi într-un gaz după acţiunea unui agent ionizat şi diferiţi factori care influenţează această caracteristică.

Relaţiile analitice, odată stabilite, permit să se urmărească evoluţia în timp a caracteristicii studiate şi să se facă diferite predicţii asupra acesteia.

În mod obişnuit, legăturile dintre o caracteristică şi factorii ce o influenţează se pot deduce experimental pe baza recoltării unui număr mare de date provenite, evident, din organizarea unor experimente industriale sau de laborator [1].

Acest procedeu empiric nu este întotdeauna cel mai indicat, deoarece, în anumite situaţii, el nu se poate aplica, datorită condiţiilor tehnologice concrete ce impun un număr limitat de măsurători. De asemenea, costul ridicat al unor reactivi face ca procedeul să devină neeconomic.

Deducerea unor concluzii pe baza unui număr mic de măsurători experimentale este supusă unui grad destul de mare de incertitudine, deoarece, schimbînd condiţiile de experimentare, aceste concluzii îşi pot pierde valabilitatea.

Una dintre metodele statistico-matematice cel mai des folosite pentru rezolvarea unor probleme de acest gen este, după cum se ştie, metoda celor mai mici pătrate [2].

În chimie, este larg folosită această metodă şi se cunoaşte un exemplu clasic al lui Mendeleev care a studiat solubilitatea azotatului de sodiu $NaNO_3$ în 100 g. apă, ca funcţie de temperatură (grade Celsius), stabilind o legătură liniară între solubilitatea în procente şi factorul temperatură.

Printre cazurile des întîlnite în chimie este şi acela în care avem de-a face cu două caracteristici X şi Y, care sînt legate între ele printr-o relaţie funcţională de tipul:

$$Y = f(X, \ ; \ \alpha_1, \ldots, \alpha_m) \qquad (1)$$

unde $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_m$ sînt parametri necunoscuţi ce trebuie estimaţi din datele obţinute experimental.

După cum este cunoscut, relaţia (1) poartă numele de „curba de regresie a lui X asupra lui Y" şi această terminologie a fost introdusă în secolul trecut de către matematicianul englez Galton (1886), în studiul legăturii între înălţimea unui grup de indivizi şi cea a descendenţilor lor.

El a constatat o tendinţă la generaţia următoare de a „regresa" către valoarea medie (înălţimea medie) şi în acest mod, termenul de „regresie" a intrat în vocabularul statistic, menţinîndu-se pînă astăzi, fără, însă, vreo referire la sensul iniţial.

Problemele pe care trebuie să le rezolve practicianul chimist, atunci cînd doreşte stabilirea unei legături între două caracteristici sînt:

1) stabilirea formei funcţiei de regresie;

2) estimarea parametrilor implicaţi.

Pentru stabilirea formei funcţiei de regresie — dacă nu există informaţii teoretice prealabile asupra fenomenului investigat — se pot utiliza diferite diagrame într-un sistem de coordonate rectangulare (X, Y) care sugerează tipul legăturii între X şi Y.

În acest caz, este posibil ca două tipuri de curbe să fie adecvate la fel de bine la prima vedere legăturii reale dintre variabile.

În astfel de situaţii, se pune problema „discriminării" dintre cele două tipuri de regresii. Pentru estimarea parametrilor, se aplică metoda celor mai mici pătrate propriu-zisă, care, practic, constă în rezolvarea aşa-numitului „sistem de ecuaţii normale", şi anume:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \hat{\alpha}_k} = 0 \qquad k = 1, 2, \ldots, m \qquad (2)$$

unde:

$$\varphi = \sum_{i=1}^{n} [Y_i - f(X_i; \ \alpha_1, \ldots \alpha_m)]^2 \qquad (3)$$

(X_i, Y_i) fiind măsurătorile experimentale [3].

Soluţiile ecuaţiilor (2), notate $\hat{\alpha}_1, \hat{\alpha}_2, \ldots \hat{\alpha}_m$, sînt tocmai estimaţiile prin metoda celor mai mici pătrate ale parametrilor $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_m$.

Este important să se sublinieze faptul că în cazul modelelor neliniare cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate nu se obţine în mod necesar minimul absolut al sumei pătratelor erorilor (3).

Funcţia poate avea mai multe minime şi, prin metoda amintită, se localizează unul dintre acestea, care nu este neapărat şi minimul absolut. Pe de altă parte, metoda celor mai mici pătrate poate localiza chiar şi un punct de maxim — dacă acesta există — şi, prin urmare, se impune testarea naturii extremului respectiv.

Cu toate acestea, metoda celor mai mici pătrate este des folosită în diferite domenii, deoarece furnizează soluţii satisfăcătoare pentru o gamă largă de probleme practice [4].

Regresii uzual folosite în chimie

În acest paragraf se vor prezenta ecuațiile de regresie cel mai curent folosite în probleme de chimie, însoțite de sistemul de ecuații normale și soluțiile acestuia, pentru a putea fi utilizate direct de către practicienii interesați în rezolvarea diferitelor cazuri concrete.

a. *Regresia polinomială* are ecuația:

$$Y_c = \hat{\alpha}_1 + \hat{\alpha}_2 X + \hat{\alpha}_3 X^2 + \ldots + \hat{\alpha}_{m+1} X^m \qquad (4)$$

Sistemul de ecuații normale este:

$$\begin{cases} n\hat{\alpha}_1 + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i\right)\hat{\alpha}_2 + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i^2\right)\hat{\alpha}_3 + \ldots + \\ \quad + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i^m\right)\hat{\alpha}_{m+1} = \sum_{i=1}^{n} Y_i \\ \left(\sum_{i=1}^{n} X_i\right)\hat{\alpha}_1 + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i^2\right)\hat{\alpha}_2 + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i^3\right)\hat{\alpha}_3 + \ldots + \\ \quad + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i^{m+1}\right)\hat{\alpha}_{m+1} = \sum_{i=1}^{n} X_i Y_i \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \left(\sum_{i=1}^{n} X_i^m\right)\hat{\alpha}_1 + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i^{m+1}\right)\hat{\alpha}_2 + \\ + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i^{m+2}\right)\hat{\alpha}_3 + \ldots + \sum_{i=1}^{n} X_i^{2m}\hat{\alpha}_{m+1} = \sum_{i=1}^{n} X_i^m Y_i \end{cases} \qquad (5)$$

Soluția acestui sistem se găsește ușor cu ajutorul regulii lui Cramer.

În cazul particular, în care $\hat{\alpha}_3 = \hat{\alpha}_4 = \ldots = \hat{\alpha}_{m+1} = 0$, atunci se obține:

b. *Regresia liniară*, a cărei ecuație este:

$$Y_c = \hat{\alpha}_1 + \hat{\alpha}_2 X \qquad (6)$$

Sistemul de ecuații normale are forma:

$$\begin{cases} n\hat{\alpha}_1 + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i\right)\hat{\alpha}_2 = \sum_{i=1}^{n} Y_i \\ \left(\sum_{i=1}^{n} X_i\right)\hat{\alpha}_1 + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i^2\right)\hat{\alpha}_2 = \sum_{i=1}^{n} X_i Y_i \end{cases} \qquad (7)$$

ale cărui soluții sînt:

$$\hat{\alpha}_1 = \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} Y_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} X_i^2\right) - \left(\sum_{i=1}^{n} X_i Y_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} X_i\right)}{n \cdot \sum_{i=1}^{n} X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} X_i\right)^2} \qquad (8)$$

$$\hat{\alpha}_2 = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^{n} X_i Y_i - \left(\sum_{i=1}^{n} X_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} Y_i\right)}{n \cdot \sum_{i=1}^{n} X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} X_i\right)^2} \qquad (9)$$

c. *Regresia parabolică* se obține, dacă în regresia polinominală se consideră $\hat{\alpha}_4 = \hat{\alpha}_5 = \ldots = \hat{\alpha}_{m+1} = 0$

$$Y_c = \hat{\alpha}_1 + \hat{\alpha}_2 X + \hat{\alpha}_3 X^2 \qquad (10)$$

pentru care sistemul de ecuații normale este:

$$\begin{cases} n\hat{\alpha}_1 + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i\right)\hat{\alpha}_2 + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i^2\right)\hat{\alpha}_3 = \sum_{i=1}^{n} Y_i \\ \left(\sum_{i=1}^{n} X_i\right)\hat{\alpha}_1 + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i^2\right)\hat{\alpha}_2 + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i^3\right)\hat{\alpha}_3 = \sum_{i=1}^{n} X_i Y_i \\ \left(\sum_{i=1}^{n} X_i^2\right)\hat{\alpha}_1 + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i^3\right)\hat{\alpha}_2 + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i^4\right)\hat{\alpha}_3 = \sum_{i=1}^{n} X_i^2 Y_i \end{cases} \qquad (11)$$

d. *Regresia parabolică* mai poate avea și forma:

$$Y_c = \hat{\alpha}_1 + \hat{\alpha}_2 \cdot \sqrt{X} \qquad (12)$$

pentru care sistemul de ecuații normale este:

$$\begin{cases} n\hat{\alpha}_1 + \left(\sum_{i=1}^{n} \sqrt{X_i}\right)\hat{\alpha}_2 = \sum_{i=1}^{n} Y_i \\ \left(\sum_{i=1}^{n} \sqrt{X_i}\right)\hat{\alpha}_1 + \left(\sum_{i=1}^{n} X_i\right)\hat{\alpha}_2 = \sum_{i=1}^{n} \sqrt{X_i}\, Y_i \end{cases} \qquad (13)$$

cu soluțiile:

$$\hat{\alpha}_1 = \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} X_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} Y_i\right) - \left(\sum_{i=1}^{n} Y_i \sqrt{X_i}\right)\left(\sum_{i=1}^{n} \sqrt{X_i}\right)}{n \cdot \sum_{i=1}^{n} X_i - \left(\sum_{i=1}^{n} \sqrt{X_i}\right)^2} \qquad (14)$$

$$\hat{\alpha}_2 = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^{n} Y_i \sqrt{X_i} - \left(\sum_{i=1}^{n} \sqrt{X_i}\right)\left(\sum_{i=1}^{n} Y_i\right)}{n \cdot \sum_{i=1}^{n} X_i - \left(\sum_{i=1}^{n} \sqrt{X_i}\right)^2} \qquad (15)$$

e. *Regresia logaritmică* are forma:

$$Y_c = \hat{\alpha}_1 + \hat{\alpha}_2 \ln X \qquad (16)$$

unde sistemul de ecuații normale are forma:

$$\begin{cases} n\hat{\alpha}_1 + \left(\sum_{i=1}^{n} \ln X_i\right)\hat{\alpha}_2 = \sum_{i=1}^{n} Y_i \\ \left(\sum_{i=1}^{n} \ln X_i\right)\hat{\alpha}_1 + \left(\sum_{i=1}^{n} \ln^2 X_i\right)\hat{\alpha}_2 = \sum_{i=1}^{n} Y_i \ln X_i \end{cases} \qquad (17)$$

cu soluțiile:

$$\hat{\alpha}_1 = \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} Y_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} \ln^2 X_i\right) - \left(\sum_{i=1}^{n} Y_i \ln X_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} \ln X_i\right)}{n \cdot \sum_{i=1}^{n} \ln^2 X_i - \left(\sum_{i=1}^{n} \ln X_i\right)^2} \qquad (18)$$

$$\hat{\alpha}_2 = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^{n} Y_i \ln X_i - \left(\sum_{i=1}^{n} Y_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} \ln X_i\right)}{n \cdot \sum_{i=1}^{n} \ln^2 X_i - \left(\sum_{i=1}^{n} \ln X_i\right)^2} \qquad (19)$$

În unele situații, curba de regresie, care se presupune adecvată unui anume fenomen chimic, poate avea forma:

$$Y_c = \hat{\alpha}_1 \, e^{\hat{\alpha}_2 X} \tag{20}$$

sau:

$$Y_c = \hat{\alpha}_1 \, X^{\hat{\alpha}_2} \tag{21}$$

În astfel de cazuri, se aplică așa-numitul procedeu de „liniarizare" a ecuațiilor respective, reducînd regresia la unul din cazurile prezentate [5, 6].

Astfel, în cazul (20) aplicînd logaritmul neperian, se obține:

$$\ln Y_c = \ln \hat{\alpha}_1 + \hat{\alpha}_2 \, X \tag{22}$$

Notînd: $\ln Y_c = y_c$, $\ln \hat{\alpha}_1 = \hat{a}$ și $\hat{\alpha}_2 = \hat{b}$ se deduce:

$$y_c = \hat{a} + \hat{e} \, X \tag{23}$$

deci, (20) s-a redus la o regresie liniară simplă.

În cel de-al doilea caz (21), aceeași procedură ne dă:

$$\ln Y_c = \ln \hat{\alpha}_1 + \hat{\alpha}_2 \ln X \tag{24}$$

Notînd: $\ln Y_c = y_c$, $\ln \hat{\alpha}_1 = \hat{a}$, $\hat{\alpha}_2 = \hat{b}$ se obține:

$$y_c = \hat{a} + \hat{b} \ln X \tag{25}$$

deci, regresia s-a redus la o regresie logaritmică.

Exemple

A. Numărul de ioni rămași într-un caz după acțiunea unui agent ionizat este dată de formula:

$$N = \frac{N}{1 + N_0 \alpha \, t} \tag{26}$$

unde N_0 este numărul de ioni prezenți în gaz, iar α este o constantă numită „coeficient de recombinare". Într-un experiment, efectuat cu scopul de a se determina coeficientul de recombinare, un gaz este supus acțiunii ionizante a razelor X, obținîndu-se următoarele date din tabela A.

Problema care se pune este aceea de a estima, prin metoda celor mai mici pătrate, parametrii N_0 și α.

Pentru aceasta, se procedează la liniarizarea ecuației de regresie (26) în felul următor:

$$N^{-1} = \frac{1 + N_0 \alpha t}{N_0} = N_0^{-1} + \alpha t \tag{27}$$

Notînd: $N^{-1} = Y_c$, $N_0^{-1} = \hat{a}$, $\alpha = \hat{b}$, se obține ecuația liniară:

$$Y_c = \hat{a} + \hat{b} \cdot t \tag{28}$$

Atunci tabela A devine tabela B.

Se vor calcula acum următoarele cantități:

$$S_{tt} = n \cdot \sum_{i=1}^{n} t_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} t_i \right)^2 \tag{29}$$

$$S_{yy} = n \cdot \sum_{i=1}^{n} Y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} Y_i \right)^2 \tag{30}$$

$$S_{ty} = n \cdot \sum_{i=1}^{n} t_i Y_i - \left(\sum_{i=1}^{n} t_i \right) \left(\sum_{i=1}^{n} Y_i \right) \tag{31}$$

$$\bar{t} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} t_i \text{ și } \bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} Y_i \tag{32}$$

deoarece se poate demonstra ușor că:

$$\hat{b} = \frac{S_{ty}}{S_{tt}}, \text{ iar } \hat{a} = \bar{Y} - \hat{b} \, \bar{t} \tag{33}$$

În cazul de față se obține imediat:

$$\bar{Y} = \frac{1}{11} \sum_{i=1}^{11} Y_i = \frac{3{,}0800}{11} = 0{,}28 \tag{34}$$

$$\bar{t} = \frac{1}{11} \sum_{i=1}^{11} t_i = \frac{55}{11} = 5 \tag{35}$$

Tabela A

$N. 10^{-4}$	5,03	4,71	4,40	3,97	3,88	3,62	3,30	3,15	3,08	2,92	2,70
t (s)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Tabela B

$N—1 \cdot 10^4$	0,198	0,212	0,227	0,252	0,258	0,276	0,303	0,317	0,325	0,342	0,370
t(s)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Tabela C

t^2_i	0	1	4	9	16	25	36	49	64	81	100
Y^2_i	0,0392	0,0449	0,0515	0,0635	0,0666	0,0762	0,0918	0,1005	0,1056	0,1170	0,1369
$t_i Y_i$	0	0,212	0,454	0,756	1,032	1,380	1,818	2,219	2,600	3,078	3,700

În tabela C se dau datele necesare calculelor:

Se obține imediat:

$$S_{tt} = 11 \times 385 - 3025 = 4235 - 3025 = 1210 \quad (36)$$

$$S_{ty} = 11 \times 17{,}249 - 169{,}4 = 189{,}739 - 169{,}4 = 20{,}339 \quad (37)$$

$$S_{ty} = 11 \times 0{,}8937 - 9{,}4864 = 9{,}8307 - 9{,}4864 = 0{,}3443 \quad (38)$$

Deci, înlocuind în formulele de mai sus ce dau $\hat{a}$, b, avem:

$$\hat{b} = \frac{S_{ty}}{S_{tt}} = \frac{20{,}339}{1210} = 0{,}0168 \quad (39)$$

$$\hat{a} = Y - \hat{b}t = 0{,}28 - 0{,}168 \times 5 = 0{,}28 - 0{,}084 = 0{,}196 \quad (40)$$

Așadar, ecuația de regresie este:

$$Y_c = 0{,}196 + 0{,}0168\ t \quad (41)$$

Se poate calcula acum și coeficientul de corelație de selecție între variabilele N^{-1} și t [7, 8]. Se obține:

$$r = \frac{S_{ty}}{\sqrt{S_{tt} \cdot S_{yy}}} = \frac{20{,}339}{\sqrt{1210 \times 0{,}3443}} =$$

$$= \frac{30{,}339}{\sqrt{416{,}603}} \cong \frac{20{,}339}{20{,}411} \cong 0{,}9964 \quad (42)$$

Acest rezultat indică o foarte puternică legătură liniară între cele două variabile N^{-1} și t, ceea ce constituie o verificare experimentală aproape perfectă a validității formulei (26).

Calculul dispersiei reziduale pune încă odată în evidență acest fapt:

$$s_c^2 = \frac{S_{tt} \cdot S_{yy} - (S_{ty})^2}{n(n-2) S_{tt}} = \frac{416{,}603 - 413{,}675}{99 \times 1210} =$$

$$= \frac{2{,}928}{119.790} \cong 0{,}000024 \quad (43)$$

ceea ce arată o foarte mică eroare a modelului liniar presupus.

B. Datele prezentate în tabela D reprezintă cantitatea de substanță (g) rămasă într-un sistem după t minute, ca urmare a unei reacții chimice de oxidare.

Tabela D

Y	88	80	75	60	30	17	10	3
t min	1	2	4	8	25	40	5	80

Din analiza datelor de selecție, se presupune că regresia între Y și t este de forma:

$$Y_c = \hat{a} \cdot \hat{b}^t \quad (44)$$

Liniarizînd relația (44) prin logaritmare se obține:

$$\ln Y_c = \ln \hat{a} + (\ln \hat{b})\, t \quad (45)$$

Notînd: $\ln Y_c = y_c$, $\ln \hat{a} = \hat{\alpha}_1$ și $\ln \hat{b} = \hat{\alpha}_2$ se obține:

$$y_c = \hat{\alpha}_1 + \hat{\alpha}_2\, t \quad (46)$$

adică o regresie liniară simplă.

Este necesar să se logaritmeze valorile Y. Ținînd seama că:

$$\ln Y \cong 2{,}3 \log Y \quad (47)$$

se obțin datele din tabela E.

Din tabela E se poate calcula imediat:

$$\bar{t} = \frac{210}{8} = 26{,}250 \qquad \bar{y} = \frac{26{,}873}{8} = 3{,}359 \quad (48)$$

$$\sum_{i=1}^{8} t_i = 210 \qquad \sum_{i=1}^{8} t_i^2 = 11210 \qquad \left(\sum_{i=1}^{8} t_i\right)^2 = 44\,100 \quad (49)$$

Tabela E

y_i	4,471	4,377	4,313	4,089	3,397	2,829	2,300	1,097
t_i	1	2	3	8	25	40	50	80
$t_i y_i$	4,471	8,754	16,356	32,712	84,925	113,160	115,000	87,760
t_i^2	1	4	16	64	625	1600	2500	6400
y_i^2	19,990	19,158	18,602	16,720	11,540	8,003	5,290	1,203

$$\sum_{i=1}^{8} y_i = 26{,}873 \quad \sum_{i=1}^{8} y_i^2 = 100{,}506 \quad \left(\sum_{i=1}^{8} y_i\right)^2 = 722{,}158 \tag{50}$$

$$\left(\sum_{i=1}^{8} t_i\right)\left(\sum_{i=1}^{8} y_i\right) = 5643{,}33 \quad \sum_{i=1}^{8} t_i y_i = 463{,}138 \tag{51}$$

Folosind aceste formule, se obține:

$$S_{tt} = 8 \times 11210 - 44100 = 89680 - 44100 = 45580 \tag{52}$$

$$S_{yy} = 8 \times 100{,}506 - 722{,}158 = 804{,}048 - 722{,}358 = 81{,}890 \tag{53}$$

$$S_{ty} = 3705{,}104 - 5643{,}33 = -1938{,}226 \tag{54}$$

Cu aceste date se deduce:

$$\hat{\alpha}_2 = \frac{S_{ty}}{S_{tt}} = -\frac{1938{,}226}{45580} = -0{,}042 \tag{55}$$

$$\hat{\alpha}_1 = 3{,}359 + 0{,}042 \times 26{,}25 = 3{,}359 + 1{,}103 = 4{,}462 \tag{56}$$

Ecuația de regresie este:

$$y_c = 4{,}462 - 0{,}042\ t \tag{57}$$

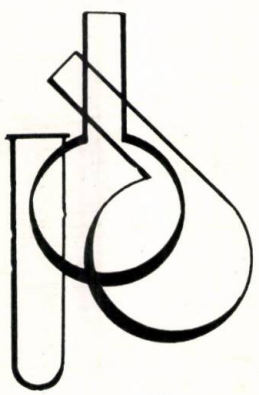
Aceasta înseamnă că:

$$\hat{a} = e^{4{,}462}, \text{ iar } \hat{b} = e^{-0{,}042} \tag{58}$$

Aceste exemple ilustrează modul de lucru cu metoda celor mai mici pătrate, în special în cazurile în care regresiile presupuse nu sînt liniare simple, ele trebuind mai întîi liniarizate prin logaritmare sau alte procedee.

Bibliografie

1. Bowker, A. H. şi Liberman, G. J., Engineering Statistics. E. R. Instituto Cubano del Libro, La Havana, Cuba, 1964.
2. Brownlee, K. L. Statistical Theory and Methodology in Science and Engineering, John Wiley 1960, New-York.
3. Hald, A., Statistical Theory with Engineering Applications. John Wiley, 1952, New York.
4. Freund, J. E., Livermore, P. E. şi Miller, I., Manual of Experimental Statistics. Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall, 1960.
5. Miller, I. şi Freund, J. E., Probability and Statistics for Engineers. Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall, 1965.
6. Firkowicz, Sz., Statysticzne Badanie Wyrobów. WNT Warszawa, 1970.
7. Snedecor, G. W., Statistical Methods, 5th ed. Ames, Iowa, Iowa State University Press, 1956.
8. Vodă, V. Gh., Special Chapters in Applied Statistics. (Lecture Notes). Curs ținut la Institutul de cibernetică al Academiei de Științe a Republicii Cuba, martie-iunie 1973.



M. Marinescu

Analiza cantitativă cu ajutorul sondelor a depunerilor de funingine din flăcări

În ultimii ani, studiul formării particulelor de funingine în flăcări a făcut subiectul a numeroase cercetări, care au contribuit la elucidarea compoziției acesteia și a zonelor de formare în flăcări.

O serie de lucrări, și, în special, cele ale lui G a y d o n și W o l f h a r d [1], P a l m e r și C u l l i s [2], etc, au discutat probleme referitoare la formarea și analiza acestor particule, și au propus ecuații semiempirice de postoxidare a lor, care prezintă o energie de activare de circa 39 000 kcal / kmol [3].

Particulele de funingine, formate în cea mai mare parte din carbon, iau naștere în urma descompunerii termice a hidrocarburilor, în condiții de suprasaturare. Nuclearizarea primară și condensarea carbonului din faza gazoasă are loc în urma stabilirii unui echilibru termodinamic, în mare măsură independent de temperatură, care explică dependența cantităților produse de acest parametru. În urma analizei cu ajutorul microscopului electronic a particulelor de funingine evacuate din instalațiile de ardere, a rezultat că diametrul lor este cuprins într-o gamă largă de 100—2000 Å [4], valori care depind de natura hidrocarburii și condițiile de ardere. Datorită existenței unei funcții probabilistice de distribuție a diametrului particulelor, în literatură se utilizează un diametru mediu D_{32}, definit prin relația

$$D_{32} = \int_o^{D_\infty} N(D)D^3 \, \mathrm{d}D / \int_o^{D_\infty} N(D)D^2 \mathrm{d}D,$$

(unde $N(D)$ este funcția de probabilitate pentru diametrul particulelor D), care reprezintă o măsură a raportului între volumul și suprafața lor. Acest diametru se plasează, pentru flăcările difuziv-laminare de gaz metan-aer, spre exemplu, în jurul valorii de 600 Å, care corespunde unei viteze de sedimentare foarte mici, de circa 10^{-6} m / s [5], ceea ce favorizează menținerea, mai cu seamă în anumite condițiuni meteorologice, a așa-numitului „smog„ — caracteristic zonelor de mare aglomerație industrială și urbană.

Ca urmare a utilizării proceselor turbulente de ardere, aproape exclusiv în instalațiile industriale, studiul sursei de poluare legată de evacuarea cantităților mari de funingine se impune ca primă necesitate, dezvoltîndu-se, totodată și o metodă adecvată pentru analiza cantitativă a producției acestor particule.

Alături de verificări prin metode spectroscopice, bazate pe fenomenele de emisie, absorbție și împrăștiere în flăcări a unei raze incidente, autorul a dezvoltat și o metodă de analiză a producției de funingine cu ajutorul sondelor, care se prezintă prin această lucrare

Construcția sondelor de depunere

Construcția sondelor se bazează pe fenomenul de depunere a particulelor în urma proceselor de sedimentare, ciocnire și termodifuzie. Pentru mărirea eficienței procesului de termodifuzie — care este preponderent — s-a căutat crearea unui gradient de temperatură între sondă și particule, realizat prin răcirea permanentă a sondei.

Sonda propriu-zisă este formată dintr-un tub ceramic de dimensiune transversală redusă, pe care se găsesc două inele subțiri de platină, distanțate cu o mărime cunoscută 1, legate la un circuit electric

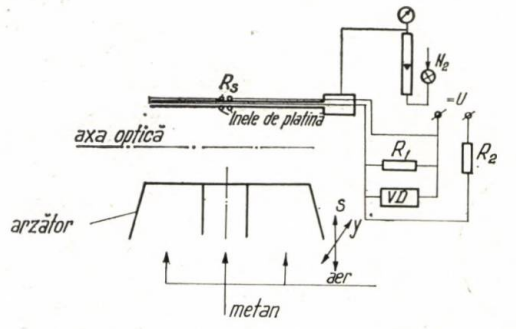


Fig. 1. Schema constructivă și a circuitului electric exterior a sondei ceramice de depunere.

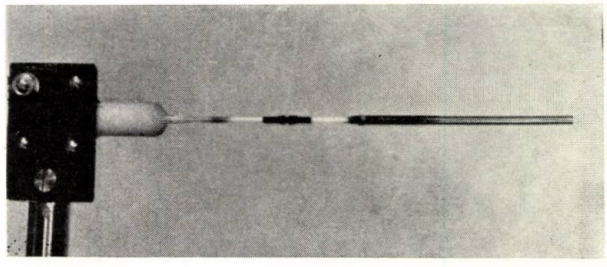


Fig. 2. Fotografia sondei ceramice cu stratul de carbon depus la exterior.

exterior (fig. 1). În locul celor două inele, se poate depune cîte un strat uniform de circa 25μ platină, care conferă sondei o perturbare locală mai redusă a condiţiilor de curgere din jurul ei. Prin deplasarea sondei, cu o viteză constantă, perpendicular pe axa unei flăcări axial simetrice şi răcirea ei prin suflarea unui gaz inert, se obţine, la exterior, depunerea unui film de carbon, a cărui cantitate reprezintă o mărime integrată a drumului parcurs (fig. 2).

Prin aplicarea unei diferenţe de potenţial la cei doi electrozi de platină şi notînd rezistenţa iniţială a circuitului (fără depunerea filmului de carbon între electrozi) cu R_{OT}, în intervalul de timp τ, cît durează parcurgerea de către sondă a secţiunii transversale a flăcării, rezistenţa circuitului se va modifica conform legii exponenţiale:

$$R_S = R_{OT} \exp(-K\tau) \qquad (1$$

unde K reprezintă o constantă.

Derivata conductivităţii electrice a circuitului $\frac{1}{R_S}$ în raport cu timpul, reprezintă o mărime proporţională cu masa de funingine depusă pe sondă în unitatea de timp, $\dot{C}$:

$$\frac{d\left(\frac{1}{R_S}\right)}{d\tau} = \frac{K}{R_S} = \frac{\dot{C}}{\rho_R \rho_T \, l^2} \qquad (2)$$

în care:

ρ_R este rezistenţa specifică a stratului de funingine, $\rho_R = 12{,}6 \cdot 10^{-7}$ [Ωm], la 0°C [6];
ρ_T — densitatea stratului depus, $\rho_T = 2070$ kg / m^3;
l — distanţa între electrozii sondei.

Prin rezolvarea ecuaţiei (2) funcţie de rezistenţa R_S, corespunzătoare sondei la momentul τ şi explicitarea constantei K cu ajutorul relaţiei (1), se obţine:

$$\dot{C} = \frac{\rho_R \, \rho_T \, k \, A}{\pi \, \tau \, R_S} \ln \frac{R_{OT}}{R_S} \text{ (kg/s)} \qquad (3)$$

k reprezentînd raportul geometric între distanţa l şi diametrul exterior al sondei b($k = l / b$), iar A suprafaţa exterioară a zonei active a sondei ($A = \pi bl$).

Pentru compararea vitezelor de producere a particulelor de funingine la flăcări pentru diferite regimuri de ardere şi dimensiuni, se poate raporta întreaga cantitate corespunzătoare relaţiei (3), la mărimea suprafeţei din flacără parcursă de sondă, obţinînd astfel mărimea specifică $\dot{C}_S$:

$$\dot{C}_S = \frac{\dot{C}}{l D_F} \qquad (4)$$

sau folosind şi relaţia (3):

$$\dot{C}_S = \frac{\rho_R \, \rho_T \, w_l}{D_F^2 R_S} \ln \frac{R_{OT}}{R_S} \left(\frac{kg}{m^2 \ s}\right) \qquad (5)$$

w — viteza de deplasare a sondei prin flacără;
D_F — diametrul flăcării în locul unde se cercetează producţia de funingine.

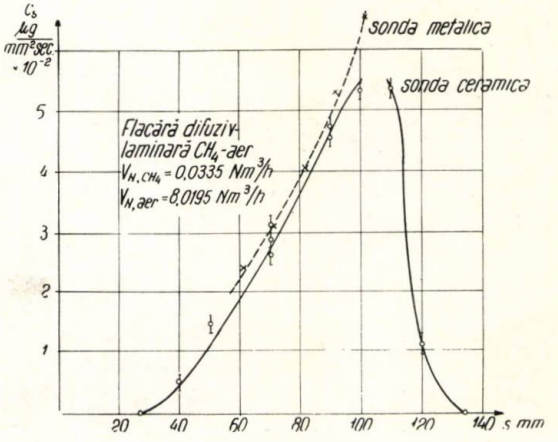


Fig. 3. Variaţia cantităţilor de funingine depuse în unitatea de timp, măsurate cu sonda metalică şi ceramică, în diferitele secţiuni ale unei flăcări difuziv-laminare de gaz metan—aer.

Rezultate experimentale

Aplicarea acestei metode de obţinere a vitezei de producere a particulelor de funingine, s-a făcut la o flacără difuziv-laminară de gaz metan-aer. Construcţia arzătorului permite stabilizarea geometrică a flăcării produse prin existenţa unui jet inelar de aer, cercetîndu-se concomitent, regimul de curgere prin metode Schlieren.

Măsurînd în diferite secţiuni ale flăcării, situate la distanţe cuprinse între 60 şi 1000 mm faţă de arzător, au rezultat datele prezentate în figura 3. De aici se constată o mărire cvasiliniară a vitezei de depunere pe sondă a cantităţilor de funingine, ceea ce arată o aglomerare a cantităţilor produse în partea superioară a flăcării.

Verificarea rezultatelor experimentale obţinute s-a făcut prin utilizarea unui alt tip de sondă, constituită dintr-un tub din oţel inoxidabil cu diametrul exterior de 1,5 mm şi interior 1,25 mm, montat într-un suport, care poate fi deplasat cu o viteză constantă prin flacără (fig. 4). Răcirea lui se face prin suflarea unui debit de 0,433 N m^3/h azot, care asigură crearea

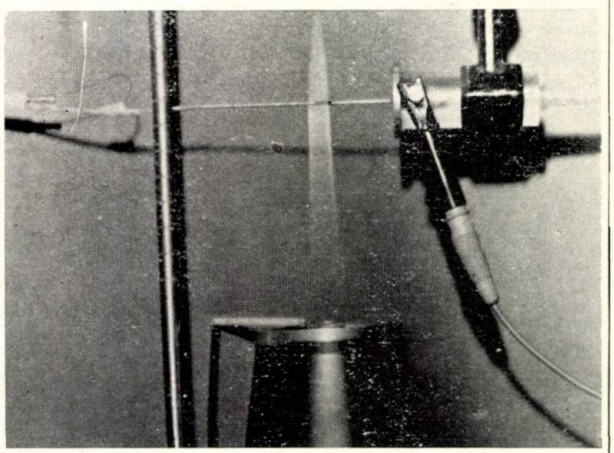


Fig. 4. Fotografia sondei metalice.

Fig. 5. Fotografia particulelor de funingine la microscopul electronic, corespunzătoare unor măriri de 48 000 ori.

unui gradient de temperatură, în vederea intensificării procesului de termodifuzie. Debitul de azot a fost astfel ales, încît corespunzător lui, la deplasarea sondei prin flacără, să apară o variație cît mai redusă a temperaturii pereților sondei, ceea ce s-a constatat prin măsurarea temperaturii de ieșire a azotului din sondă, care este în jurul valorii de 110°C. Sonda astfel construită, la deplasarea prin flacără, se acoperă parțial cu un strat de funingine care a fost cîntărit cu o precizie de 10 μg. Pentru mărirea preciziei de cîntărire pe fiecare sondă au fost depuse cîte două straturi alăturate, corespunzător aceluiași regim de funcționare al arzătorului.

Luînd din nou drept variabilă distanța față de arzător, în figura 3 s-a reprezentat și caracteristica vitezei specifice de depunere a particulelor de funingine $\dot{C}'_s$, măsurată cu sonda metalică, luîndu-se, pentru suprafața transversală parcursă, o mărime echivalentă, egală cu produsul între diametrul flăcării și lungimea $l_m = \frac{l}{\pi}\int_0^{\pi} D_F \sin \beta d\beta = \frac{2}{\pi} D_F$.

Discuția rezultatelor

În cazul flăcării difuziv-laminare cercetate, viteza de producere a particulelor de funingine, care, din studiul procesului de termodifuzie [8], rezultă a fi egală cu viteza lor de depunere, ajunge la o valoare maximă de 0,0545 μg/mm² s, corespunzătoare unei distanțe de circa 100 mm față de arzător. Peste înălțimea de 100 mm, cantitatea de funingine depusă scade substanțial, aceasta datorîndu-se trecerii ei prin conul zonei de reacție și oxidării complete.

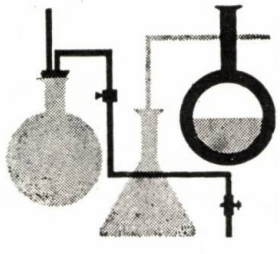
Desigur că acest proces de oxidare, teoretic complet, nu are loc decît în cazul flăcărilor laminare și se referă numai la particulele formate în procesul de piroliză, care precede arderea. În cazul flăcărilor turbulente, rămîne posibilitatea de trecere a acestor particule în gazele de ardere, datorită discontinuităților care apar în forma zonei de reacție, ceea ce duce la mărirea efectului poluant produs prin coagularea și condensarea unor componenți gazoși, insuficient oxidați, prezenți în gazele de ardere.

Ținînd seamă de concordanța rezultatelor experimentale obținute cu cele două categorii de sonde, de precizia de determinare a vitezei de depunere, de ordinul $a \pm 0{,}18 \cdot 10^{-2}$ μg/mm² s, cît și de posibilitatea aplicării unei diferențe de potențial în flacără prin folosirea sondelor metalice, în vederea constatării naturii sarcinii electrice atașată pe particule [7,8], rezultă utilitatea acestui procedeu de analiză care deschide și perspectiva controlului pe cale electrică a producerii lor.

Determinarea experimentală a diametrului particulelor de funingine s-a făcut prin cercetarea unor probe la microscopul electronic, la o mărire de 48 000 ori. Din fotografiile rezultate (fig. 5), se constată că valoarea diametrului mediu al acestor particule este de ordinul de 210 Å, observîndu-se existența unor aglomerări, ale căror dimensiuni sînt dependente de distanța la care au fost prelevate. Aceste aglomerări formate în urma echilibrului forțelor electrice de atracție și repulsie între particule, care determină, potrivit lucrărilor lui Howard [9], valoarea energiei limită de ciocnire, favorizează apariția fenomenului de coagulare al particulelor.

Bibliografie

1. Gaydon, A. G. și Wolfhard, H. G., Flames, their structure, Radiation and Temperature, London, 1970.
2. Palmer, H. B. si Cullis, C. F., The formation of carbon from gases in Chemistry and physics of carbon, New York, 1965.
3. Lee, K. B., Thring, M. W. și Beer, J. M., Combustion and Flame, 6, 1962, p. 137.
4. Stull, V. R., și Plass, G. N., Jurnal of the Optical Society of America, 2, 1960, p. 121.
5. * * * Air Quality Criteria for Particulate Matter Expert Panel on Air Quality Criteria „Air pollution", Nr. 8, noiembrie 1971.
6. Hirt, T. J. și Palmer, H. B., Fifth Carbon Conference, 406, 1962.
7. Hardesty, D. R. și Weinberg, F. J., The Fourteenth Symposium on Combustion, Pennsylvania, 1972.
8. Marinescu, M. N. și Fissan, H. J., Russ- und Gaskonzentrationsmessungen in einer laminaren Methan-Luft-Diffusionsflamme, Aachen, 1973.
9. Howard, J. B., Twelfth Symposium on Combustion, 877, 1969.



I. Petrariu, Pamfilia Petrariu şi Oana Petreuş

Adsorbţia fenolului pe schimbători de anioni puternic bazici macroporoşi

Este cunoscut faptul că apele de suprafaţă sînt din ce în ce mai poluate cu materii organice, care sînt, fie produse naturale, fie produse reziduale provenite din deversarea unor deşeuri industriale în cursurile de apă. Principalii componenţi sintetici care poluează apele naturale sînt: derivaţii de alchil benzensulfonic, detergenţii şi derivaţii fenolici [1]. Dintre aceştia, fenolul şi derivaţii săi sînt cei mai nocivi. Ei ajung în apele naturale prin efluenţii reziduali ai unor industrii, ca: rafinăriile de petrol, cocseriile, industria coloranţilor, a materialelor plastice etc.

Cantităţile mici de fenol care pot ajunge în apele potabile provoacă un gust neplăcut, datorită transformării lor în clorfenol în timpul sterilizării apei cu clor [2]. De asemenea, fenolul, în concentraţii mai mari de 100 p.p.m., provoacă distrugerea florei şi faunei acvatice şi opreşte procesul natural de epurare aerobă a apelor rîurilor [3].

Majoritatea legislaţiilor în vigoare admit un conţinut maxim de fenol în apele potabile de 5 părţi pe miliard.

În literatura de specialitate sînt citate studii privind adsorbţia substanţelor organice, printre care şi fenolul şi derivaţii săi, fie cu ajutorul cărbunelui activat [4—5], fie cu schimbători de ioni. Aceştia din urmă s-au dovedit net superiori cărbunelui activ, în special în privinţa rezistenţei mecanice şi a posibilităţii de reglare a porozităţii, în funcţie de natura derivaţilor fenolici existenţi.

S-au utilizat, în acest scop, schimbători de cationi [6—11] şi schimbători de anioni [12—19], ambii de tip gel.

Studiile privind utilizarea schimbătorilor de ioni macroporoşi, în vederea reţinerii componentelor organice din apele de suprafaţă sau din unele soluţii sintetice, sînt relativ puţine [16—18].

Cercetări mai recente privind adsorbţia acizilor humici şi a coloranţilor azoici pe schimbători de anioni macroporoşi, cît şi a fenolului pe cationiţi macroporoşi au fost întreprinse de W o l f şi S c h a a f [19].

De asemenea, din datele de literatură reiese că reţinerea fenolului pe schimbătorii de anioni macroporoşi puternic şi slab bazici este abordată într-o singură lucrare realizată de W o l f [3].

Într-o lucrare anterioară [20] s-au urmărit transformările chimice, suferite de unii schimbători de ioni atît acizi, cît şi bazici, în urma tratamentului cu soluţii fenolice de concentraţii diferite la cald.

În lucrarea de faţă, s-a studiat absorbţia şi desorbţia unor soluţii sintetice de fenol pe schimbători de anioni puternic bazici de tip I şi tip II, în funcţie de tăria bazică a acestora.

Partea experimentală

Copolimerul macroporos ternar stiren—1,25% acrilonitril-27% divinilbenzen a fost obţinut în prezenţa toluenului utilizat drept componentă inertă [21]. După copolimerizare, perlele obţinute au fost spălate cu apă, sitate pe cale umedă, reţinîndu-se fracţiunea 0,4—0,8 mm, iar toluenul s-a extras cu acetonă într-un aparat Soxhlet. Caracteristicile copolimerului obţinut sînt următoarele:

Coeficient de toluen	Coeficient de metanol	Densitate aparentă	Densitate specifică
1,7619	0,4449	1,0182	1,1283

Clormetilarea copolimerului ternar a fost realizată cu monoclordimetileter în prezenţa $ZnCl_2$ [22].

În vederea obţinerii schimbătorului de anioni macroporos puternic bazic de tip I (APB-1), s-a efectuat aminarea cu trimetilamină, în soluţie apoasă 25%, la 25°C, timp de 24 de ore [22], iar pentru schimbătorul de anioni macroporos puternic bazic de tip II (APB-2) cu dimetiletanolamină în soluţie de dimetilformamidă [23].

Porozitatea copolimerilor macroporoşi ternari a fost calculată cu ajutorul formulei [24]:

$$p = (1 - \rho_1/\rho_2)\ 100$$

în care: p este porozitatea copolimerului;
ρ_1 — densitatea aparentă în g/cm³;
ρ_2 — densitatea specifică în g/cm³.

Densitatea specifică se află prin metoda picnometrică într-un lichid care nu umflă copolimerul [25], iar densitatea aparentă se determină cu ajutorul picnometrului cu mercur [25]. De notat că mercurul pătrunde numai în acei pori care sînt mai mari de 75 μ. Volumul porilor se poate determina şi prin metoda sorbţiei de metanol, din izotermele de adsorbţie şi desorbţie [26].

Dozarea fenolului s-a efectuat prin metoda amperometrică [3], care este mult mai sensibilă decît metoda clasică cu bromură-bromat. Metoda constă în bromurarea fenolului cu soluţie de bromură-bromat, iar în momentul cînd întreaga cantitate de fenol trece în bromfenol, cel mai mic exces de reactiv modifică conductibilitatea soluţiei, pusă în evidenţă de un galvanometru.

Probele de schimbători de anioni (10 ml) au fost introduse în coloane de sticlă prevăzute cu frită la bază. O parte din schimbătorii de anioni au fost

trecuți în formă OH, cu o soluție de NaOH 4%, iar altă parte, în formă Cl cu o soluție de HCl 4%. Concentrația influentă este de 1 g/l, iar încărcarea de volum, 1 volum de soluție pe volumul de anionit și pe oră.

Trecerea soluțiilor de fenol peste anioniți, a fost oprită cînd concentrația efluentului a atins 10% din concentrația inițială.

Fenolul a fost desorbit cu apă și, în final, cu metanol. Atît cantitatea de metanol utilizată, cît și debitul de trecere, joacă un rol important la desorbție. Folosind 5 volume de metanol pe 1 volum de rășină, cu un debit de 1 volum/volum de anionit, se obține o desorbție de 95%.

Caracteristicile fizico-chimice ale anioniților puternic bazici APB-1 și APB-2 sintetizați și folosiți la adsorbția fenolului sînt date în tabela 1.

Tabela 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE SCHIMBĂTORILOR DE ANIONI PUTERNIC BAZICI UTILIZAȚI LA DEFENOLARE

Indici de caracterizare	Valoarea	
	APB-1	APB-2
Grupa activă de bază	$-N(CH_3)_3$	$-N^{(CH_3)}_{C_2H_4OH}$
Forma ionică de experimentare	Cl^-; OH^-	Cl^-; OH^-
Granulația folosită, mm	0,4—0,8	0,4—0,8
Umiditatea (în momentul analizei) %	23,4	17,8
Greutatea volumetrică, kg/l	0,733	0,740
Capacitatea totală de schimb determinată după metoda dinamică mech/g	4,08	3,9
Capacitatea de schimb dinamică utilă (mech/ml) la un nivel de regenerare minim* și maxim**	0,490* ;0,70**	0,621* ;0,94**
Variația de volum maximă, la trecerea de la forma OH → Cl, %	—9,2	—8,2
Domeniul de *p*H	0—14	0—14
Temperatura maximă de utilizare, °C	60(OH) 80(Cl)	40(OH) 80(Cl)

Rezultate și discuții

Este cunoscut faptul că schimbătorii de anioni rețin fenolul atît prin schimb ionic, cît și prin adsorbție.

În experimentările efectuate, s-a urmărit în ce măsură bazicitatea schimbătorului de anioni și puterea sa ionică concură la adsorbția fenolului.

Adsorbția fenolului este condiționată de porozitatea anionitului. Se știe că la copolimerii standard de tip gel, caracteristica lor principală este capacitatea de umflare, numită și porozitate aparentă sau pseudoporozitate. Aceasta este determinată de conținutul de divinilbenzen din copolimer, adică de structura chimică a rețelei copolimerului (de gradul de flexibilitate al catenelor longitudinale și transversale, cît și de frecvența legăturilor).

Dacă copolimerizarea se face într-un mediu diluant, care apoi este extras din produsul final, se obțin copolimeri macroporoși care posedă o porozitate adevărată numită și macroporozitate.

La anioniții macroporoși, spațiul liber total existent în granulele ionitului se menține nemodificat atît în starea uscată, cît și în cea umedă.

Absorbția fenolului pe un schimbător de anioni va fi determinată, pe de o parte, de concentrația soluției de fenol și de timpul de contact, iar pe de altă parte, de caracteristicile fizico-chimice ale anionitului, ca porozitate, bazicitate, formă ionică etc.

Tabela 2

INFLUENȚA FORMEI IONICE ȘI A BAZICITĂȚII ANIONITULUI ÎN ADSORBȚIA FENOLULUI (*p*H = 6)

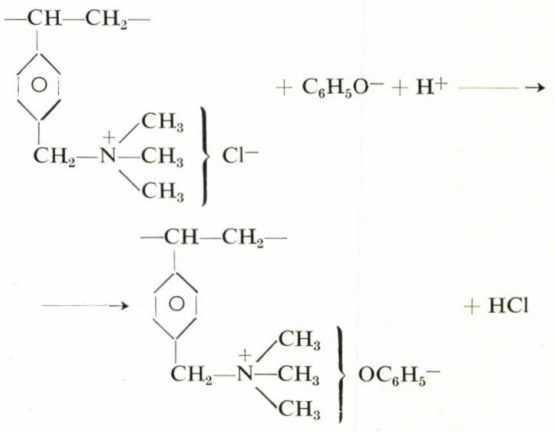
Caracteristicile anionitului	Forma ionică	Fenol reținut în mg/g
APB-1	Cl	80
APB-1	OH	120
APB-2	Cl	70
APB-2	OH	103

Din tabela 2 se remarcă faptul că bazicitatea anionitului, cît și forma lui ionică, joacă un rol important în procesul de reținere a fenolului.

Schimbătorii de anioni puternic bazici de tip I (APB-1), a căror bazicitate este mai mare decît a schimbătorilor de anioni puternic bazici de tip II (APB-2), rețin cantități mai mari de fenol atît în formă de Cl^-, cît și în formă de OH^-. Dacă se compară, însă, formele ionice a celor două tipuri de schimbători de anioni, se constată că forma OH^- este mai activă decît forma Cl^-.

Fixarea fenolului pe un schimbător de anioni puternic bazic de tip I sau II este funcție și de *p*H-ul soluției inițiale de fenol. Este cunoscut faptul că, în mediu acid, cantitatea de ioni $C_6H_5O^-$ disociați este relativ mică [15], iar constanta de disociere pentru fenol este de $\approx 10^{-10}$. La un *p*H mai mare decît 7, fenolul se află în stare disociată.

Reținerea fenolului prin schimb ionic poate fi redată pentru schimbătorul de anioni puternic bazic de tip I, astfel:



În mod similar, se poate reprezenta reținerea fenolului și în cazul anionitului puternic bazic de tip II.

Din datele prezentate în tabela 3 reiese că la *p*H acid cantitatea de fenol fixată variază relativ puțin, în timp ce un *p*H bazic activează fixarea, provocînd, în același timp, și un fenomen de regenerare, prin eluarea unei părți din fenolul fixat pe anionit.

Tabela 3

ADSORBȚIA FENOLULUI PE ANIONIȚI PUTERNIC BAZICI ÎN FORMĂ Cl^- ÎN FUNCȚIE DE *p*H-ul SOLUȚIEI TRATATE

Tipul anionitului	*p*H-ul soluției fenolice	Fenol reținut mg/g
APB-1	1	75
APB-1	6	80
APB-1	12	27
APB-2	1	65
APB-2	6	70
APB-2	12	24

În ceea ce privește desorbția fenolului, au fost experimentate mai multe metode, printre care se menționează eluarea cu NaOH 3% în proporție de 5 volume soluție pe un volum de schimbător, urmată de o spălare cu apă.

Gradul mediu de eluare a fenolului după 6 cicluri este, pentru APB-1, de 79%, iar pentru APB-2, de 94%. Acest fapt este justificat, în parte, de caracterul mai puternic bazic al anionitului APB-1, care reține mai bine fenolul, astfel încît desorbția acestuia se face mai anevoios.

O altă metodă de desorbție a fenolului constă în utilizarea metanolului ca eluant folosind 5 volume de metanol pe volumul de anionit în timp de o oră.

Concluzii

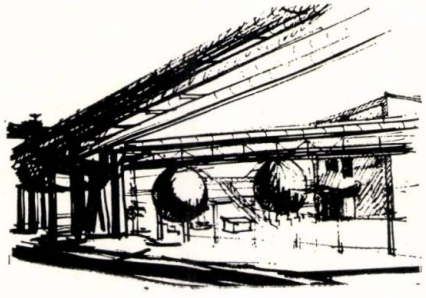
Schimbătorii de anioni puternic bazici de tip I și II s-au dovedit eficace atît în procesul reținerii fenolului, cît și în desorbția acestuia.

La absorbția fenolului pe anionit concură o serie de factori, dintre care se citează: bazicitatea anionitului, forma ionică, *p*H-ul soluției fenolice, procesul de desorbție utilizat etc.

Schimbătorii de anioni puternic bazici de tip I, în formă OH, rețin cantități mai mari de fenol, în comparație cu cei de tip II, însă desorbția acestora din urmă se face mai greu.

Bibliografie

1. Petrariu, I., Carpov, A. și Poinescu, Ig., Mat. Plastice **7**, 1970, p. 328.
2. Ionescu, T. D., Schimbători de ioni ed. II-a, București, 1964, p. 237.
3. Wolff, J. J., Chim. Industrie, **103**, nr. 4, 1970, p. 429.
4. Amiot, R., Compt. Rend., **197**, 1933, p. 325.
5. Chaplin, R., J. Phys. Chem., **36**, 1932, p. 909.
6. Bhatnagar, S. S., Kapur, A. N. și Bhatnagar, M. S., J. Indian Chem. Soc., **16**, 1939, p. 261.
7. Bhatnagar, S. S., Kapur, A. N. și Bhatnagar, M. S., J. Indian Chem. Soc., **17**, 1940, p. 361.
8. Erler, K., Z. Anal. Chem., **131**, 1950, p. 106.
9. Bhatnagar, M. S., Ind. Eng. Chem., **43**, 1951, p. 2 108.
10. Bhatnagar, M. S. și Nigam, P. C., J. Appl. Chem., **1**, 1951, p. 517, 520.
11. Devies, C. W. și Thomas, G. G., J. Chem. Soc., 1951, p. 2 624.
12. Kunin, R. și McGarvey, F. X., Ind. Eng. Chem. **41**, 1949, p. 1 265.
13. Anders, H. Ges und Wasserfach, **62**, nr. 17, 1951, p. 238.
14. Anderson, R. E. și Hansen, R. D., Ind. Eng. Chem., **47**, 1955, p. 71.
15. Chesanov, M. G., Kunin, R. și McGarvey, F., Ind. Eng. Chem., **48**, 1956, p. 305.
16. Busch, H., Mitt. Vereinig. Gross Kesselbesitzer, **75** 1961, p. 383.
17. Bohnsach, G., Mitt. Vereinig Gross Kesselbesitzer, **76**, 1962, p. 53.
18. Richter, A., Mitt. Vereinig Gross Kesselbesitzer, **102**, 1966, p. 179.
19. Wolf, F. și Schaaf, R., Plaste und Kautschuk, **18**, 1971, p. 21.
20. Petrariu, I., Mocanu, Georgeta, Carpov, A. și Drăgan Demetra. Materiale Plastice (sub tipar).
21. Millar, J. R., Smith, D. G., Marr, W. E. și Kressman, T. R. E., J. Chem. Soc. **1968**, p. 218.
22. Petrariu, I. I. și Stamberg, J., Coll. Czech. Chem. Commun., **32**, 1967, p. 798.
23. Carpov, A., Drăgan Demetra și Petrariu, I., Rev. Roumaine de Chimie, **17**, 1972, p. 1 923.
24. Kunin, R., Meitzner, F. E., Oline, A. J., Fischer, S. și Frisch, N., Ind. Eng. Chem. Res. Develop., **1**, 1967, p. 140.
25. Seidl, J. și Malinsky, J., Chem. Prümysl., **13**, 1963, p. 100.
26. Tager, A. A. și colab., Plast. Massy, **3**, 1966, p. 24.



I. A. Atanasiu, și Maria Constantinescu

DIZOLVAREA ANODICĂ A Ni ÎN CURENT ONDULAT

I. Influența naturii și concentrației electrolitului

Procesele electrochimice folosesc, în general, ca factor energetic curentul continuu și, numai în cazuri speciale, curentul alternativ. Atunci cînd se aplică un curent alternativ de amplitudine mai mare peste un curent continuu polarizant, la electrod au loc modificări periodice ale potențialului, care influențează mărimea și chiar natura fenomenelor electrochimice [1].

Curentul alternativ suprapus peste curentul continuu sau cum se mai numește curentul ondulat, prin acțiunea sa depolarizantă schimbă mersul proceselor electrochimice la anod și catod, producînd modificări importante, ca:

— scăderea polarizației;

— activarea anodică a metalelor prin înlăturarea totală sau parțială a pasivității;

— modificarea repartiției curentului continuu pe electrozi polarizați.

În prezenta lucrare, se studiază comportarea electrochimică a nichelului în curent ondulat în mediu acid, prin măsurători cantitative ale tendinței de dizolvare și pasivizare, în comparație cu caracteristicile aceluiași metal în curent continuu și factorii care controlează reacția de dizolvare anodică.

Din studii cinetice, N. Sato și Go. Okamota [2] au ajuns la concluzia că, în condiții constante de suprafață, dizolvarea anodică a Ni are loc în stadii succesive:

$$Ni + OH^- \rightarrow Ni(OH)_{ads} + e \qquad (1)$$

$Ni(OH)_{ads}$ este un complex activat, adsorbit pe suprafața nichelului:

$$Ni(OH)_{ads} \rightarrow NiOH^+ + e \qquad (2)$$

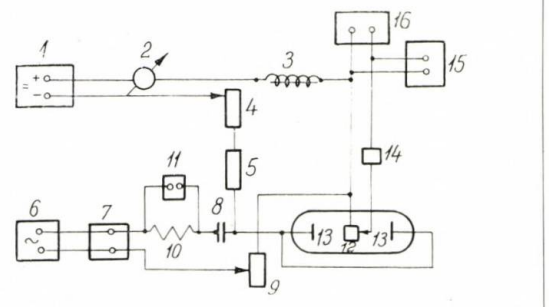


Fig. 1. Schema circuitului electric pentru trasarea curbelor de polarizare.

$NiOH^+$ este un ion complex care tinde să se disocieze în soluții acide în stratul adiacent la suprafață, după reacția:

$$NiOH^+ \rightarrow Ni^{2+} + OH^- \qquad (3)$$

Stadiile consecutive (1, 2 și 3) pot fi văzute ca o reacție ciclică a ionului OH^-. Acest ion poate fi considerat ca un purtător sau agent catalitic pentru ca ionii Ni^{2+} să fie transferați din faza metalică în soluție, producînd un ion complex ca intermediar, care reduce energia de activare a dizolvării anodice.

Nichelul se pasivează în domeniul de *p*H 0,3 — 14 [3]. Se pare că pe suprafața Ni se formează același film pasivant atît în mediu acid, cît și în mediu alcalin [4], și anume: Ni_2O_3 sau Ni_3O_4.

În prezența unui curent ondulat, dizolvarea Ni este puternic afectată. Caracterul dizolvării este influențat de natura, concentrația și *p*H-ul electrolitului, de puritatea metalului din care este confecționat anodul, de raportul intensității celor doi curenți aplicați și de frecvența curentului alternativ [5].

Aparatura și procedeul experimental

Cercetările au fost axate pe studii de polarizare anodică, determinări osciloscopice și studii prin metoda pierderii în greutate. Măsurătorile de polarizare au fost efectuate în regim galvanostatic staționar. Montajul instalației utilizate este prezentat schematic în figura 1.

Curentul continuu este furnizat de un stabilizator electronic tip „Multistab 439" *1*, care are o tensiune de ieșire 4 (0—30)V și un curent de 0,5 A. În circuitul curentului continuu a fost inclus miliampermetrul *2* tip DU 20, cu clasa de precizie 1, pentru măsurarea intensității curentului continuu, o bobină de selfinducție *3* de 90 H și două rezistențe variabile de cîte 100 000 ohmi fiecare *4* și *5*.

Curentul alternativ dat de generatorul de frecvență ORION TR 0403 *6*, avînd un domeniu de frecvență între 0,001 și 1000 c/s și o tensiune de 0—100 V, este trecut prin amplificatorul tip Electronica *7* și apoi dirijat printr-un condensator *8* de 15μF și o rezistență variabilă de 100 000 ohmi, *9*. Intensitatea curentului alternativ a fost calculată din căderea de tensiune ce apare pe rezistența etalon *10*, măsurată cu ajutorul voltmetrului electronic de curent alternativ tip TESLA A.F. *11*.

Condensatorul şi bobina de selfinducţie servesc la separarea circuitelor de curent alternativ şi curent continuu.

Valoarea medie în timp a potenţialului electrodului de lucru *12* a fost determinată faţă de electrodul de calomel saturat *14*, cu ajutorul voltmetrului electronic de curent continuu *15* tip URV 1.

Variaţiile periodice ale potenţialului au fost înregistrate fotografic, cu ajutorul fascicolului osciloscopului OS 1 (Eolol) F.E.M.I. *16*.

Electrozii utilizaţi în determinări au fost activaţi prin prepolarizare catodică la un potenţial de —0,8 V/ECS. Valoarea potenţialului, care s-a menţinut constantă timp de 15 min după întreruperea polarizării catodice, a fost considerată a fi potenţialul staţionar.

Toate determinările au fost efectuate la temperatura constantă de $23 \pm 1°C$.

Celula de polarizare din sticlă Rasotherm, formată dintr-un singur corp, este prezentată schematic în figura 2.

Capacul celulei *1* este montat prin şlif la corpul celulei *2*. În capac este sudată închiderea hidraulică *3* şi sifonul electrolitic *5*. Fixarea electrodului de lucru *7* în celulă s-a realizat cu ajutorul unui ansamblu *4*, montat prin şlif în capacul celulei. Capilara Luggin, cu un diametru interior de 0,4 mm, a fost aşezată de fiecare dată la o distanţă de 1 mm de suprafaţa electrodului. Acest lucru a fost posibil, datorită montării prin şlif atît a sifonului electrolitic, cît şi a ansamblului cu electrodul de lucru. În acest fel, s-a redus căderea de potenţial (IR) între electrodul de lucru şi electrodul de referinţă şi s-a evitat ecranarea unei părţi a suprafeţei electrodului de către capilara Luggin, care ar constitui o sursă de erori la măsurarea potenţialului de electrod.

Legătura între capilara Luggin şi electrodul de referinţă s-a făcut prin vasul intermediar *9* care conţine soluţia de lucru şi prin sifonul *10* umplut cu soluţie de KCl şi agar-agar. Sifonul *10* face legătura cu alt vas intermediar, care conţine KCl saturată şi în care se introduce sifonul electrodului de referinţă. În părţile laterale ale celulei sînt montaţi doi electrozi de platină lucioasă *6* (contraelectrozi) care servesc drept catozi.

În partea de jos a celulei, sub electrodul de lucru, este sudat un tub barbotor de gaz *8*, terminat cu o frită poroasă, care asigură o dispersie bună a bulelor de gaz în soluţia de electrolit.

Montarea electrodului de lucru s-a făcut într-un ansamblu de plexiglas şi teflon (fig. 3), astfel încît soluţia supusă electrolizei se află în contact numai cu electrodul de studiat, teflon şi sticlă, fapt care a permis evitarea unor surse de erori legate de tehnica de montare.

Cercetările au fost efectuate pe probe de Ni electrolitic (99, 97% Ni). Electrozii au fost şlefuiţi cu hîrtie de şmirghel 3/0, degresaţi prin frecare cu carbonat de sodiu şi imersie în tetraclorură de carbon, la temperatura de 50°C. A urmat o spălare atentă în apă distilată şi o decapare prin imersie într-o mixtură conţinînd volume egale de H_2SO_4 concentrat şi HNO_3 concentrat, timp de 1 min. În final, electrozii au fost bine spălaţi cu un jet puternic de apă bidistilată şi introduşi în celula de polarizare.

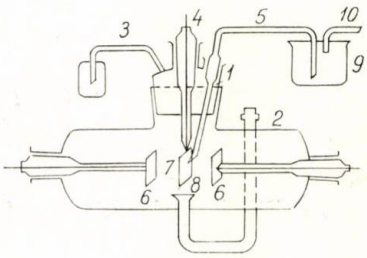


Fig. 2. Celula de polarizare.

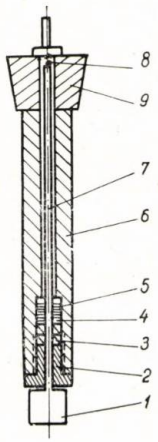


Fig. 3. Ansamblul în care se montează electrodul de studiat:
1 — anod; *2* — bucşă de teflon; *3* — garnitură pentru etanşare; *4* — şurub de strîngere; *5* — piesă pentru fixarea probei; *6* — corp din plexiglas; *7* — tijă de cupru pentru transmiterea curentului; *8* — piesă de strîngere; *9* — şlif.

Soluţiile au fost preparate din reactivi pentru analiză şi apă bidistilată. Curbele de polarizare au fost trasate în absenţa oxigenului. Pentru aceasta, soluţiile au fost dezaerate prin trecerea, timp de trei ore, a unui curent de azot purificat după următoarea schemă: butelie de azot → acid sulfuric (d = 1,84) → → hidroxid de potasiu (pastile) → şpan de cupru încălzit la 450°C → silicagel → cărbune activ → vată de sticlă → celulă.

*p*H-ul soluţiilor a fost determinat electrometric cu ajutorul unui electrod de sticlă la un *p*H-metru electronic tip MV 11.

Electrodul de sticlă a fost iniţial etalonat cu ajutorul a două soluţii tampon standard ($pH_1 = 1,09$ şi respectiv $pH_2 = 4,05$).

DATE EXPERIMENTALE

Efectul naturii şi concentraţiei electrolitului

S-au trasat curbe de polarizare densitate de curent-potenţial anodic pentru Ni în soluţii dezaerate de acid sulfuric, acid ortofosforic şi acid clorhidric, pentru patru concentraţii ale fiecărui acid: 0,1 M; 0,5 M; 1 M şi 2 M în curent continuu şi în curent ondulat la $I_a/I_c = 3$. Curbele sînt redate în figurile 4, 5, 6.

Din analiza curbelor de polarizare şi a datelor prezentate în tabela 1, reiese că între concentraţia acidului şi apariţia stării pasive există o strînsă dependenţă. Creşterea concentraţiei duce la intensificarea dizolvării şi la creşterea curentului critic de pasivizare.

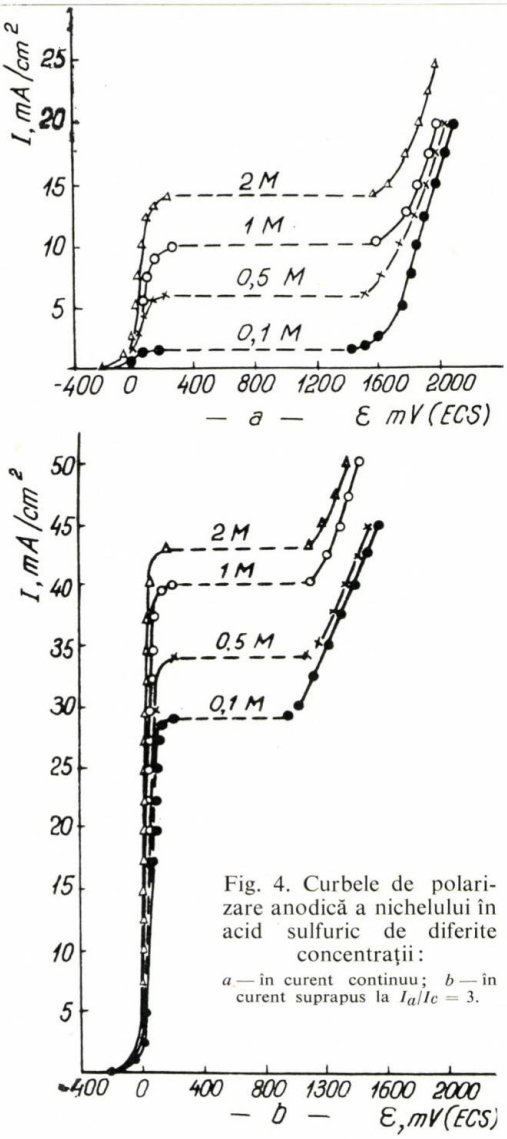


Fig. 4. Curbele de polarizare anodică a nichelului în acid sulfuric de diferite concentrații:
a — în curent continuu; *b* — în curent suprapus la $I_a/I_c = 3$.

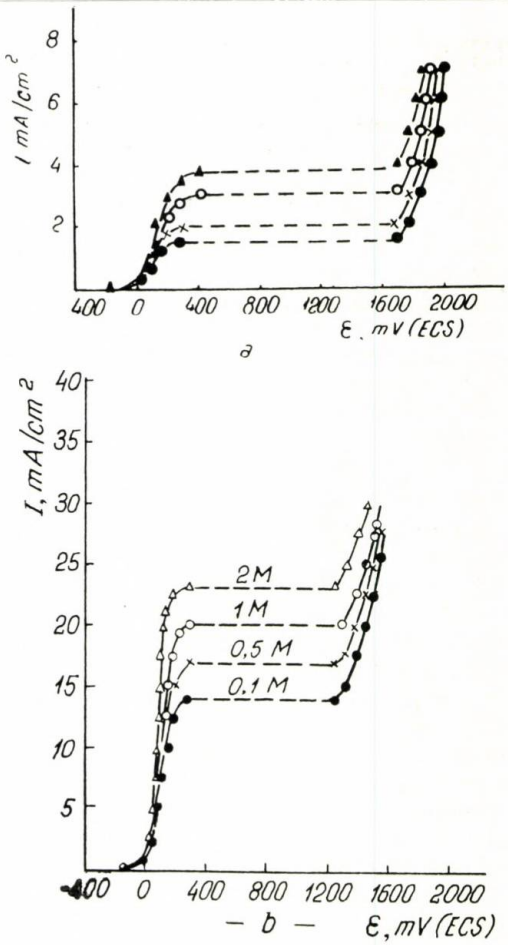


Fig. 5. Curbele de polarizare a nichelului în acid ortofosforic la diferite concentrații:
a — în curent continuu; *b* — în curent ondulat, la $I_a/I_c = 3$.

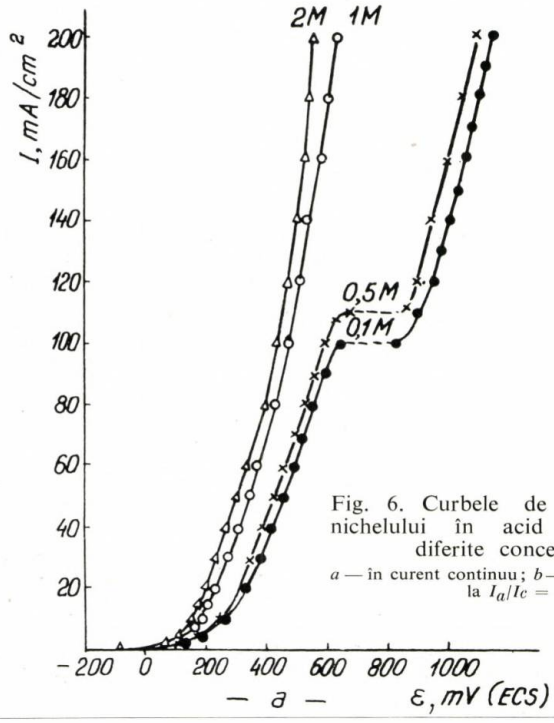


Fig. 6. Curbele de polarizare a nichelului în acid clorhidric la diferite concentrații:
a — în curent continuu; *b* — în curent ondulat la $I_a/I_c = 3$.

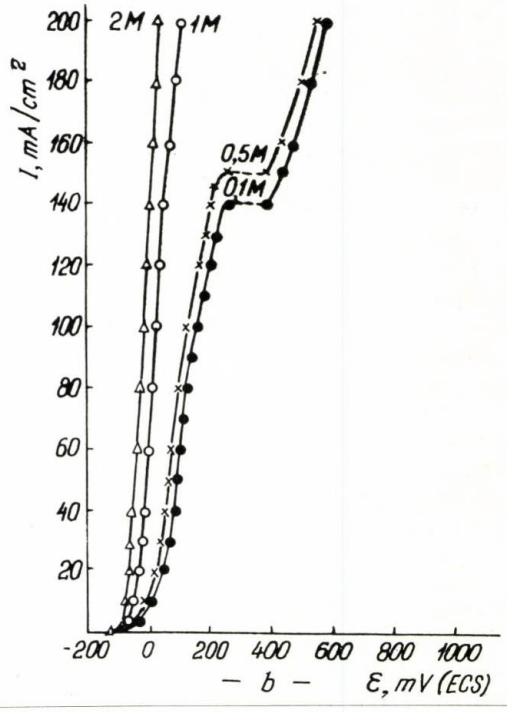


Tabela 1

DENSITATEA CURENTULUI CRITIC DE PASIVIZARE (mA/cm²) A NICHELULUI ÎN MEDIU ACID, LA DIFERITE CONCENTRAȚII

Curent / Conc.	Curent continuu			Curent ondulat $I_a/I_c = 3$		
	H_2SO_4	H_3PO_4	HCl	H_2SO_4	H_3PO_4	HCl
0,1 M	3	1,5	100	29	14	140
0,5 M	6	2	110	34	16	150
1 M	10	3	—	40	20	—
2 M	14	3,8	—	43	23	—

Astfel, într-o soluție 0,1 M H_2SO_4 în curent ondulat, densitatea curentului critic de pasivizare este de 29 mA/cm² și crește la 43 mA/cm² pentru o soluție 2 M H_2SO_4.

În acid ortofosforic, starea de pasivizare apare la valori mai mici ale densității de curent, iar diferențele dintre valorile obținute pentru diverse concentrații sînt mai mici.

În prezența ionilor Cl^-, anodul de Ni prezintă o creștere importantă a valorilor parametrilor electrochimici. Din datele obținute experimental (fig. 6, tabela 1), se observă că stabilirea stării pasive se face cu atît mai greu, cu cît concentrația ionilor Cl^- este mai mare. Astfel, într-o soluție 0,1 M HCl densitatea curentului critic este de 140 mA/cm² în curent ondulat la $I_a/I_c = 3$.

La concentrații mai mari (1 M și 2 M HCl), starea de pasivitate nu mai este atinsă, din cauza formării și dizolvării simultane a filmului pasiv.

Viteza de dizolvare anodică a nichelului este afectată de prezența ionilor Cl^- atît în stare activă, cît și în stare pasivă. Acest lucru este determinat de doi factori, și anume:

— anionii halogen prezintă un grad mare de adsorbție, deci, ionii Cl^- se adsorb specific pe suprafața electrodului, fapt care favorizează trecerea nichelului din stare metalică în planul Helmholtz, ca specii ionice adsorbite [6];

— anionii halogen au o tendință pronunțată de a forma ioni complecși, stabili cu metalul [7].

Rezultă că, o dată cu creșterea concentrației acidului, parametrii de dizolvare și pasivizare ai Ni au valori mai mari, ceea ce poate fi explicat, pe de o parte, prin accelerarea dizolvării pe măsura creșterii concentrației anionului electrolitului, care favorizează trecerea metalului în soluție, iar pe de altă parte, prin creșterea *p*H-ului soluției, care deplasează curba de polarizare anodică spre valori mai electronegative.

Din curbele de polarizare prezentate se observă că relația Tafel:

$$\eta_i = a + b \log I \qquad (4)$$

este valabilă pentru dizolvarea nichelului în diverși electroliți.

Pantele Tafel calculate cu relația:

$$b = \Delta E/\Delta \log I \qquad (5)$$

au valori mai mici pentru cloruri (fig. 7, tabela 2).

Pantele Tafel sînt mai mici în acid clorhidric decît în acid sulfuric sau acid ortofosforic. Aceste diferențe de comportare nu se datoresc în principiu, prezenței sau absenței ionilor Ni^{2+} în soluție, ci diferențelor din stratul dublu electric, datorită speciilor adsorbite și deosebirilor de capacitate de adsorbție specifică a anionilor.

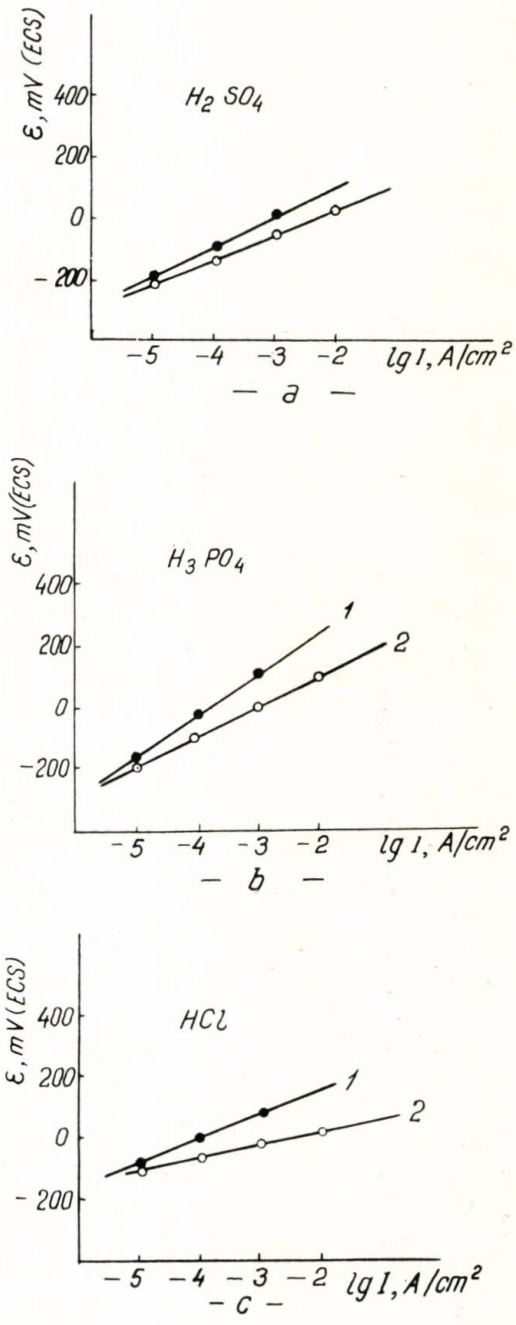


Fig. 7. Pante Tafel calculate pentru dizolvarea Ni în: *a* — soluție 1 M H_2SO_4; *b* — soluție 1 M H_3PO_4; *c* — soluție 1 M HCl, în curent continuu (curbele 1) și în curent ondulat la $I_a/I_c = 3$ (curbele 2).

Tabela 2

PANTE TAFEL PENTRU REACȚIA DE DIZOLVARE ANODICĂ A NICHELULUI ÎN DIVERȘI ELECTROLIȚI

Curentul	Soluție 1 M		
	H_2SO_4	H_3PO_4	HCl
Numai curentul continuu	100 mV	130 mV	80 mV
Curent ondulat $I_a/I_c = 3$	80 mV	95 mV	40 mV

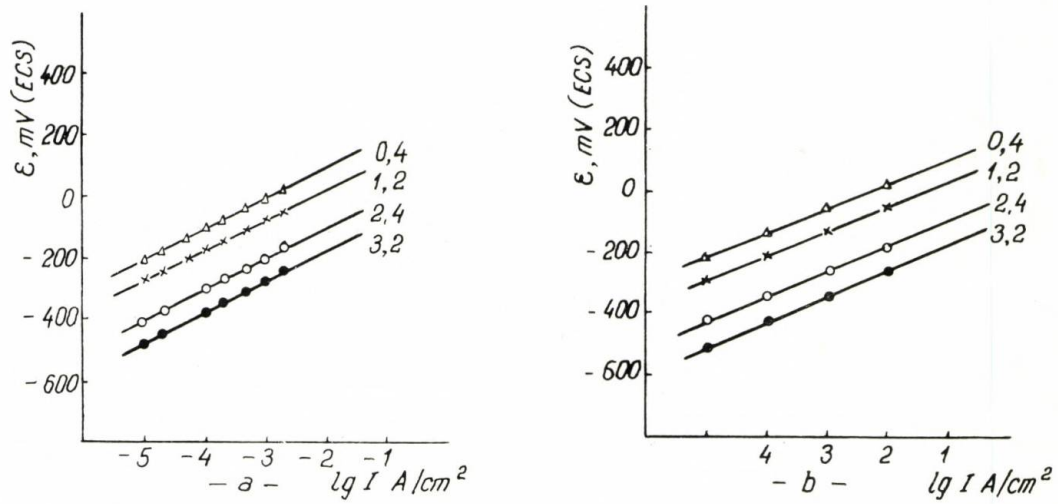


Fig. 8. Influența *p*H-ului asupra curbelor de polarizare anodică a nichelului în soluții 1 M SO_4^{2-}: *a* — în curent continuu; *b* — în curent ondulat $I_a/I_c = 3$.

Efectul pH-ului

Participarea ionilor OH^- la reacția de dizolvare anodică a Ni (relațiile 1, 2, 3) arată că polarizația se modifică atunci cînd variază concentrația ionilor H^+ la suprafața electrodului.

Din figura 8 reiese că liniile Tafel, în domeniul de *p*H studiat, se deplasează cu pantă constantă spre valori mai puțin nobile ale potențialului, odată cu creșterea *p*H-ului soluției.

Dependența de *p*H a potențialului la curent constant (fig. 8) este:

$$\frac{\Delta E}{\Delta p\,\mathrm{H}} \approx 0{,}100\ \mathrm{V} \qquad (6)$$

Efectul *p*H-ului asupra curentului anodic la potențial constant, pentru domeniul de potențial în care este valabilă relația Tafel, are următoarea valoare:

$$(\Delta \log I/\Delta\ p\mathrm{H})\ \varepsilon\ = \mathrm{ct} \approx 1 \qquad (7)$$

În cazul unui curent ondulat (fig. 8b) se obține aceeași mărime a dependenței potențial anodic-*p*H și curent anodic-*p*H. Deci, aplicarea unui curent alternativ suprapus, peste curentul continuu, nu modifică mărimea efectului *p*H-ului asupra polarizației anodice a nichelului.

Concluzii

Utilizarea curentului ondulat la dizolvarea nichelului în mediu acid produce o intensificare a procesului anodic de dizolvare a Ni. Dizolvarea metalului este funcție de natura și concentrația electrolitului. Viteza de dizolvare cea mai mare se obține în soluție de HCl și cea mai mică în soluție de H_3PO_4.

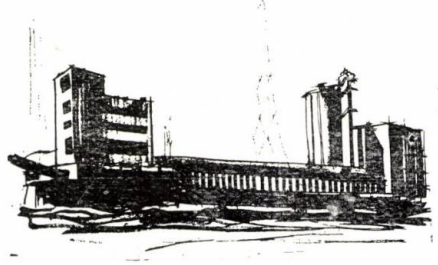
Mărirea polarizației anodice în funcție de natura electrolitului crește în următoarea ordine: $Cl^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-}$.

Creșterea concentrației acidului în domeniul 0,1 M — 2 M duce la intensificarea dizolvării și la creșterea densității curentului critic de pasivizare de 1,2 — 1,5 ori.

Utilizarea unui curent ondulat nu schimbă dependența ε—*p*H.

Bibliografie

1. Erdey-Gruz, T., „Elektrodfolyamatok Kinetika, J", Budapest 1959, p. 291.
2. Norio Sato, Go Okamoto, J. Electrochem. Soc. **111**, 1964, p. 897.
3. Bockris J. O'M., Reddy, A. K. N., Rao, B., J. Electrochem. Soc. **113**, 1966, p. 1 133.
4. Oșe, O. J., Lovacev, V. A., Kabanov, B. N. Electrohimia, **V**, 1969, p. 1 383.
5. Carlin, F. X. Plating **52**, 1965, p. 768.
6. Kronenberg H. L., Benter, J. C., Yeager, E., Hovorova, I., J. Electrochem., Soc. **110**, 1963, p. 1 007.
7. Schmidt, G. M., Hackerman, N., J. Electrochem. Soc. **198**, 1961, p. 741.



Galina Mândru, Adriana Munteanu, Elena Popescu, A. Zuda, Fl. Vasiliu şi N. Popescu- Pogrion

Influenţa prelucrării la rece asupra comportării la coroziune a unor oţeluri austenitice inoxidabile

Oţelurile inoxidabile constituie unul dintre materialele de bază utilizate în construcţia reactorilor nucleari, datorită proprietăţilor mecanice superioare şi unei bune rezistenţe la coroziunea generalizată.

Aceste oţeluri prezintă, însă, tendinţă spre coroziunea sub sarcină, fenomen ce poate duce la avarii grave, care să pericliteze buna funcţionare a reactorului.

Unul dintre factorii care influenţează coroziunea sub sarcină a oţelurilor inoxidabile este deformarea plastică. Problema influenţei deformării plastice în sine este complexă şi dificilă.

S-au făcut numeroase cercetări pentru elucidarea acestei probleme, însă majoritatea studiilor s-au făcut prin teste chimice (soluţii acide concentrate la fierbere; $MgCl_2$, $CaCl_2$, soluţie Strauss) [1—13].

Rezultatele acestor teste nu reflectă întocmai influenţa deformării în condiţiile de lucru din reactor. Studiile efectuate în medii apoase au demonstrat o comportare diferită a oţelului inoxidabil austenitic deformat la rece, faţă de comportarea în soluţii acide [14,15, 16].

Experimentările prezentate în lucrare şi-au propus să urmărească următoarele aspecte:

1. Influenţa deformării la rece asupra coroziunii generalizate a oţelurilor austenitice AISI-304 şi V 1036, în mediu apos, la temperaturi ridicate.

2. Influenţa deformării la rece şi a tratamentului termic de sensibilizare asupra comportării la coroziunea sub sarcină a oţelului austenitic V 1036, în mediu apos, la temperaturi înalte.

Tehnica experimentală

Încercările s-au efectuat într-o autoclavă de 3 l capacitate, din oţel inoxidabil.

Condiţiile de lucru: temperatura = 300°C; presiunea = 100 atm. S-a utilizat apă demineralizată, cu următoarele caracteristici: pH = 7 — 7,6; conductibilitatea iniţială = 0,5 — 1 $\mu \cdot s \cdot cm^{-1}$; O_2 = 8 — 7 mg/l.

Durata de testare a fost de 4 500 ore.

Experimentările s-au efectuat pe două tipuri de oţeluri — austenitice de compoziţie chimică apropiată (tabela 1).

Pentru oţelul AISI-304 s-au executat probe de formă tubulară cu de dimensiunile ∅19/∅17 × 30 mm.

Probele pentru oţelul V 1036 au fost de formă dreptunghiulară, de dimensiunile 50 × 10 × 1 mm.

Tabela 1

COMPOZIŢIA OŢELURILOR STUDIATE

Elem. % greut. \ Oţel tip	AISI-304	C.C.N.M. V1036
C	0,04	0,045
Cr	18,06	18,10
Ni	11,13	10,00
Mn	1,34	1,49
Si	0,55	0,43
P	0,024	0,013
S	0,013	0,13
Fe	rest	rest

Probele au fost deformate prin întindere la diferite alungiri (ε = 0 — 29%).

În scopul studiului influenţei tratamentului termic, o parte din probe au fost supuse unui tratament de sensibilizare la 700°C, timp de 2 ore în atmosferă de argon.

Toate probele au fost degresate, decapate şi pasivizate.

O parte din probele din oţel V 1036, tratate şi netratate termic, au fost supuse unei tensionări prin flexiune, pînă la o uşoară deformaţie permanentă de ordinul 0,5%.

Rezultatele obţinute

1. *Influenţa deformării la rece asupra coroziunii generalizate a oţelurilor studiate*

În tabela 2 se prezintă rezultatele privind influenţa deformării la rece asupra coroziunii generalizate studiate.

Din această tabelă rezultă că vitezele de coroziune pentru probele deformate la rece prin alungire sau flexiune sînt apropiate ca valoare de probele nedeformate. Faptul confirmă ipoteza făcută de Gherasimov, că deformarea la rece nu influenţează coroziunea generalizată [17].

În schimb, tratamentul de sensibilizare urmat de tensionare măreşte coroziunea generalizată.

Referitor la calitatea materialului, se constată că oţelul AISI-304 are o comportare mai bună decît oţelul V 1036.

Tabela 2

REZULTATELE PRIVIND COROZIUNEA GENERALIZATĂ A OȚELURILOR V1036 ȘI AISI-304 ÎN MEDIU APOS LA 300°C, 100 ATM, 4500 ORE

Nr. crt.	Tip oțel	Alungire specifică	Tratament termic	Viteza de coroz. K g/m²h
1	V1036	22,4	călire	$2{,}07 \cdot 10^{-4}$
2	V1036	28,5	călire	$2{,}90 \cdot 10^{-4}$
3	V1036	29,0	călire	$2{,}76 \cdot 10^{-4}$
4	V1036	—	călire	$1{,}90 \cdot 10^{-4}$
5*	V1036	—	călire	$2{,}56 \cdot 10^{-4}$
6	V1036	—	călire	$1{,}29 \cdot 10^{-4}$
7	V1036	—	sensibiliz	$5{,}664 \cdot 10^{-3}$
8	AISI-304	5	călire	$1{,}31 \cdot 10^{-4}$
9	AISI-304	8,5	călire	$1{,}089 \cdot 10^{-4}$
10	AISI-304	10,9	călire	$1{,}36 \cdot 10^{-4}$
11	AISI-304	16,6	călire	$1{,}47 \cdot 10^{-4}$
12	AISI-304	18,5	călire	$1{,}36 \cdot 10^{-4}$
13	AISI-304	—	călire	$2{,}02 \cdot 10^{-4}$

* probă tensionată prin flexiune.

Studiile metalografice efectuate pe probe călite din oțelul AISI—304 și V 1036 nu au relevat amorse de fisuri.

2. *Influența tratamentului termic de sensibilizare și a deformării la rece asupra comportării la coroziune sub sarcină a oțelului austenitic*

Coroziunea sub sarcină a probelor testate a fost pusă în evidență prin studii metalografice.

Probele supuse coroziunii sub sarcină au fost deformate prin alungire în limitele 0—29%, înainte de tratamentul de sensibilizare.

În tabela 3 se prezintă rezultatele cercetărilor efectuate.

Tabela 3

COROZIUNEA SUB SARCINĂ A OȚELULUI V1036 ÎN MEDIU APOS, LA 300°C, 100 atm, 4500 ore

Nr. crt.	Alungire specifică, ε, %	Tratament termic	Observații
1	5,0	sensibilizare	amorse de fisuri
2	6,2	sensibilizare	amorse de fisuri
3	10,6	sensibilizare	amorse de fisuri
4	11,6	sensibilizare	amorse de fisuri
5	11,8	călire	fără fisuri
6	12,2	călire	fără fisuri
7	14,2	sensibilizare	amorse de fisuri
8	22,0	sensibilizare	amorse de fisuri
9	—	sensibilizare	amorse de fisuri
10	—	călire	fără fisuri

La gradele de deformare aplicate, nu s-a remarcat o influență sensibilă a deformării asupra coroziunii sub sarcină. Se observă, însă, un atac corosiv diferențiat, în funcție de tratamentul termic efectuat. Probele nesensibilizate nu prezintă amorse de fisuri, indiferent de gradul de deformare la rece (fig. 1, 2).

În schimb, pe probe sensibilizate la 700°C timp de 2 ore, se observă amorse de fisuri pe toată lungimea probei și pe o profunzime echivalentă cu latura unui cristal de austenită.

Prin atac, fisurile se dovedesc a fi de natură intercristalină (fig. 3—10).

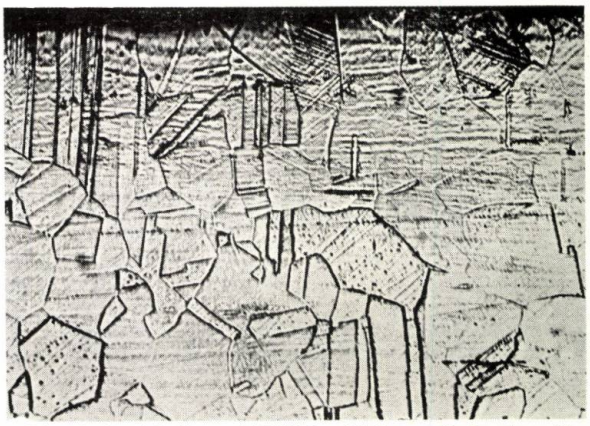


Fig. 1. Probă din oțel V1036, călită, ε = 0, tensionată atac apă regală (X420).

Fig. 2. Probă din oțel V1036, călită, ε = 11,8%, tensionată, atac apă regală (X420).

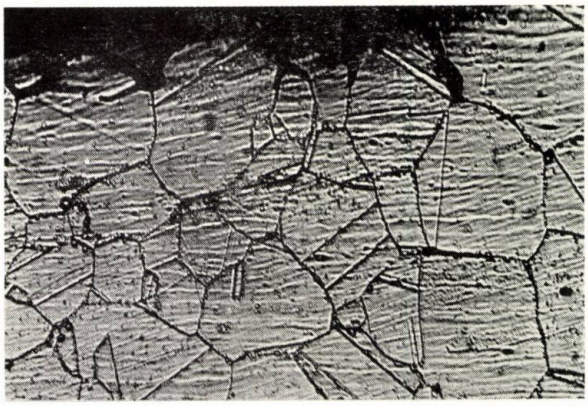


Fig. 3. Probă din oțel V1036, sensibilizată, ε = 0, tensionată, atac apă regală. (X 420).

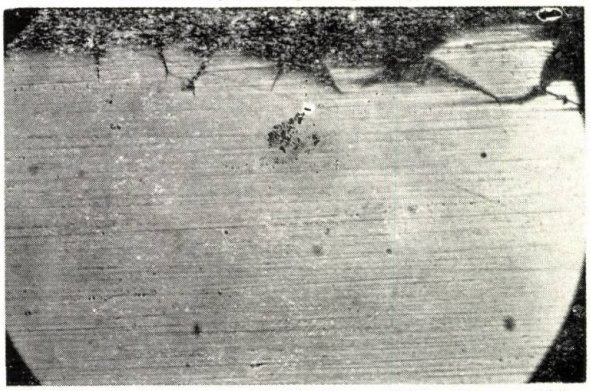


Fig. 4. Probă din oțel V1036, sensibilizată, ε = 5%, tensionată (X280).

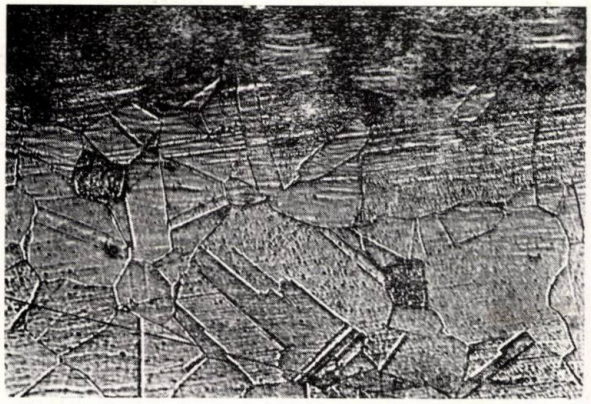


Fig. 5. Probă din oţel V1036, sensibilizată, $\varepsilon = 5\%$, tensionată, atac apă regală (X280).

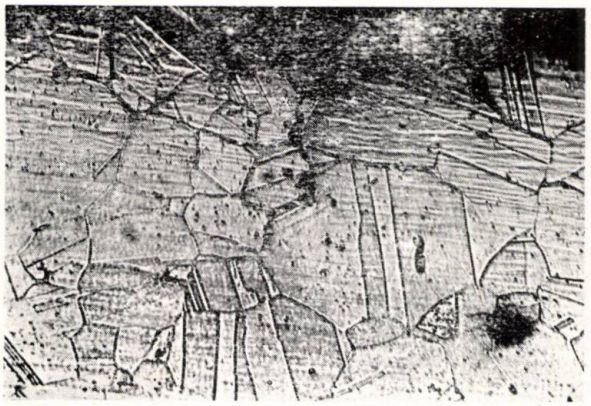


Fig. 6. Probă din oţel V1036, sensibilizată, $\varepsilon = 6{,}2\%$, tensionată, atac apă regală(X420).

Fig. 7. Probă din oţel V1036, sensibilizată, $\varepsilon = 10{,}6\%$, tensionată, atac apă regală (420).

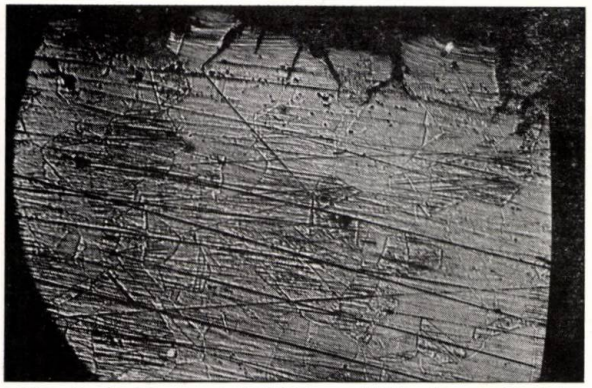


Fig. 8. Probă din oţel V1036, sensibilizată, $\varepsilon = 11{,}6\%$, tensionată, atac apă regală (X420).

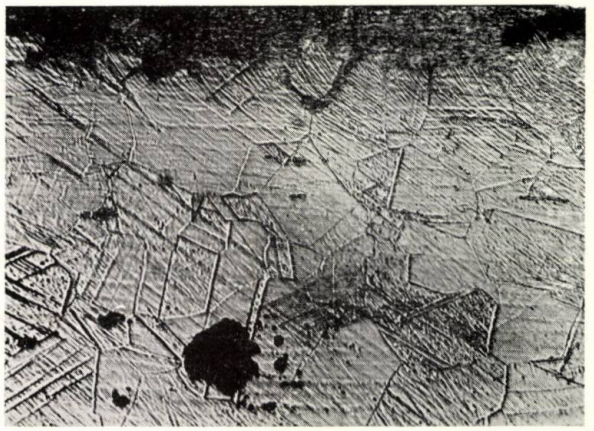


Fig. 9. Probă din oţel V1036, sensibilizată, $\varepsilon = 14{,}2\%$, tensionată, atac apă regală (X420).

Fig. 10. Probă din oţel V1036, sensibilizată, $\varepsilon = 22\%$, tensionată, (X420).

Se remarcă, de asemenea, carburi precipitate la marginea cristalelor de austenită, cît şi în interiorul grăunţilor (fig. 3, 5, 6, 10).

Observaţia confirmă afirmaţia făcută de Albert de Sy [18], conform căreia, în cazul materialului ecruisat, carburile de crom precipită nu numai la marginile grăunţilor, dar chiar şi în planurile octaedrice ale reţelei de austenită; această multiplicare a zonelor de precipitare corespunde unei diminuări a gradientului de concentraţie a cromului în matrice. În consecinţă, susceptibilitatea la fisurare se micşorează, dar nu dispare total (fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10).

3. *Studii structurale privind morfologia filmului de oxid*

În analiza morfologiei superficiale a produşilor de coroziune, a fost utilizată tehnica microscopiei electronice pe bază de replici, bazată pe executarea unei „amprente" a suprafeţei, cu ajutorul unei folii plastice presate pe suprafaţa probei încălzite la circa 80°C.

Acoperirea cu un strat fin granulat de carbon a acestei matriţe negative şi „umbrirea" razantă (de unghi mic $\approx 10°$) cu crom dă posibilitatea observării unei replici pozitive a suprafeţei probei.

Dizolvarea într-o baie de vapori de cloroform a plasticului de bază furnizează replica ce va fi observată la microscopul electronic, după ce a fost depusă pe grile de cupru electrolitic.

Figura 11 prezintă o probă de oţel V 1036 sensibilizată, deformată prin întindere cu $\varepsilon = 5\%$ şi tensionată. Filmul observat e de tipul Potter-Mann [19], avînd o structură duplex compusă dintr-o pătură internă compactă, groasă, aderentă, de magnetită, peste care sînt suprapuse cristale mari de produşi de coroziune (probabil γ—Fe_2O_3). În figura 11 se pot observa şi două cristale negre (netransparente) aciculare, de mari dimensiuni de magnetită, care au fost desprinse o dată cu replica. Aspectul general este acelaşi şi în cazul probei deformate cu $\varepsilon = 6{,}2\%$ şi tensionate.

Probele sensibilizate, deformate cu $\varepsilon = 10{,}6\%$, $\varepsilon = 11{,}6\%$ şi $\varepsilon = 14{,}2\%$, ulterior tensionate prin flexiune, au aspecte microstructurale care nu diferă esenţial între ele (fig. 12).

Figura 13 prezintă o zonă deosebit de interesantă cu „cracking", inter şi transcristalin [20], înregistrat pe o arie cu oxid desprins, dar aspectul nu a fost observat în cazul altor probe, chiar la grade de deformare superioare. Analiza imaginii, care prezintă, în mai multe zone, linii de fractură cu centrul comun, sugerează existenţa unor poli de deformare datorati prelucrării la rece şi tensionării, care duc la apariţia acestor figuri polare. Figura 14, prezintă aceeaşi zonă mărită mai mult.

Apariţia unor cristale mari, piramidale, în relaţie epitaxială cu suportul, indică prezenţa unei structuri de tip „pebble", similară cu cea comunicată pentru prima oară de Moore şi Jones [21].

Numeroase fisuri intercristaline de mare profunzime sînt înregistrate şi în cazul unei probe sensibilizate, deformate ($\varepsilon = 22\%$) şi tensionate (fig. 15).

În cazul probelor deformate şi netensionate cu $\varepsilon = 22{,}4\%$ şi $\varepsilon = 29\%$, apar zone dispersate cuprinzînd fisuri mari, paralele, legate între ele printr-o reţea de fisuri fine (fig. 16).

O rezistenţă incomparabil mai bună la coroziune, din punct de vedere al morfologiei superficiale a stratului de oxid, este prezentată de probele din AISI-304 călite, testate în acelaşi mediu şi în aceleaşi condiţii. Prezenţa unui număr relativ mare de cristale de oxid de formă regulată este un indiciu pentru atingerea unei stări de echilibru în procesele de creştere a stratului protector de oxid. În figura 17

Fig. 11. Probă din oţel V1036, sensibilizată, $\varepsilon = 5\%$, tensionată, (X8000).

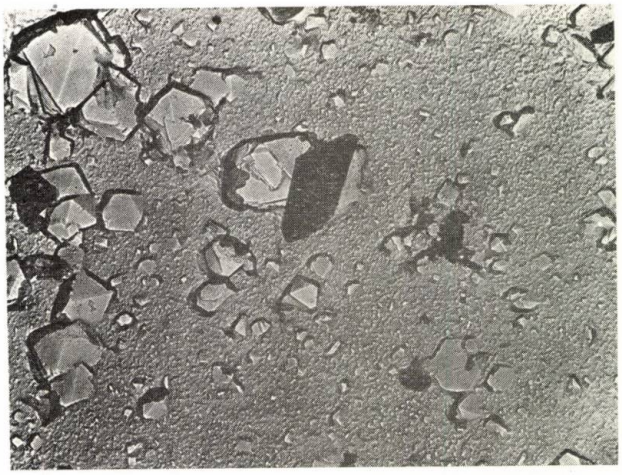


Fig. 12. Probă din oţel V1036, sensibilizată, $\varepsilon = 14{,}6\%$ tensionată, (X8000).

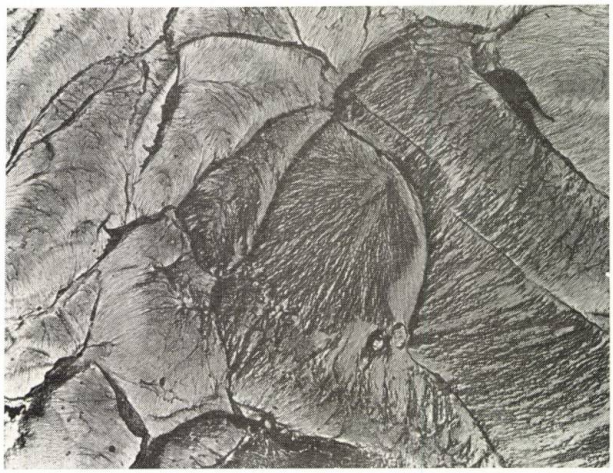


Fig. 13. Probă din oţel V1036, sensibilizată, $\varepsilon = 11{,}6\%$ tensionată, (X20 000).

Fig. 14. Probă din oţel V1036, sensibilizată, $\varepsilon = 11{,}6\%$ tensionată (X25.000).

($\varepsilon = 5\%$), orientarea cristalelor este încă haotică, fondul este corodat, neuniform.

Orientarea apare mai regulată în cazul probei deformate 10,9%; în figura 18 au fost marcate cu notaţii de la 1—5 cinci cristale de oxid orientate strict paralel cu două dintre laturi.

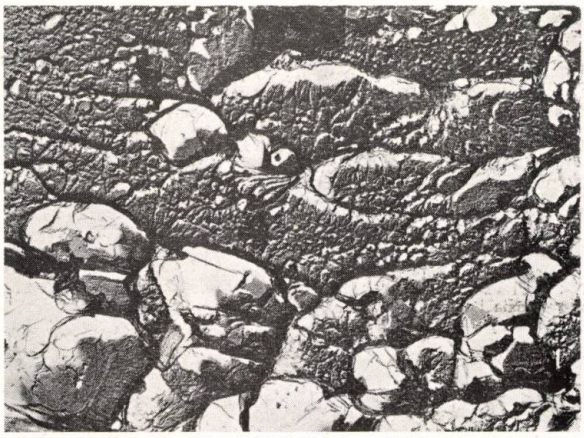


Fig. 15. Probă din oțel V1036, sensibilizată $\varepsilon = 22\%$, tensionată (X15.000).

Fig. 16. Probă din oțel V1036, călită; $\varepsilon = 29\%$, netensionată, (X14.500).

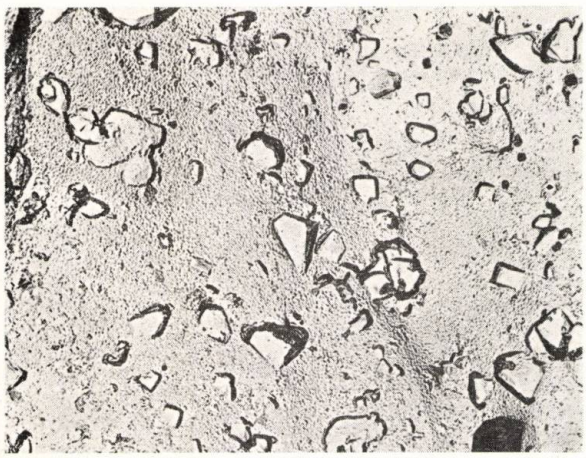


Fig. 17. Probă din oțel AISI-304, călită, $\varepsilon = 6{,}50\%$, netensionată (X6000).

Evident, orientarea comună e doar locală, ea modificîndu-se la trecerea într-o altă regiune. Stratul intern de oxid este corodat uniform, ceea ce sugerează faptul că, în acest caz, apariția unor zone prezentînd coroziune accelerată datorită deformării este puțin probabilă. Această situație nu e mult diferită în cazul probei deformate cu $\varepsilon = 18{,}5\%$, unde gradul de acoperire cu oxid al probei este mult mai mare (fig. 19).

Fig. 18. Probă din oțel AISI-304, călită, $\varepsilon = 10{,}9\%$, netensionată (X6000).

Fig. 19. Probă din oțel AISI-304, călită, $\varepsilon = 18{,}5\%$, netensionată (X6000).

Concluzii

S-au efectuat cercetări privind influența deformării la rece și a tratamentului termic de sensibilizare asupra coroziunii generalizate și sub sarcină a oțelurilor inoxidabile austenitice tip V1036 și AISI-304.

Studiul vitezei de coroziune și al morfologiei stratului de oxid relevă faptul că oțelul AISI-304 are o rezistență mai bună la coroziune generalizată în raport cu oțelul V1036.

Deformarea la rece nu influențează coroziunea generalizată în condițiile de lucru studiate.

De asemenea, rezultatele obținute demonstrează că deformarea, în limitele studiate, nu influențează sensibil coroziunea sub sarcină.

În schimb, coroziunea sub sarcină este influențată puternic de tratamentul termic de sensibilizare de scurtă durată.

Studiile metalografice au pus în evidență fisuri de tip intercristalin, în cazul tuturor probelor deformate la rece și sensibilizate.

Totodată, dispunerea precipitatelor de carburi pe probe ecruisate și sensibilizate, atît în interiorul, cît și la limitele cristalelor de austenită, duce la o ușoară diminuare a susceptibilității la fisurare.

Studiul structural al filmului de oxid relevă fisuri în păturile exterioare, cu o morfologie diferențiată, în funcție de gradul inițial de deformare.

Deși nu există o corelație directă între gradul de deformare și aspectele morfologice și structurale observate, deformarea joacă un rol important în orientarea produșilor formați prin coroziune pe suprafața oțelului și în inițierea unor fisuri.

Bibliografie

1. Van Rooyen, D., Corrosion, **16,** nr. 8, 1960, p. 93.
2. Krafft, G., Corrosion, **21,** nr. 1, 1965, p. 188.
3. Bourkart, J., Hochmann, J., Mem. Sci. rev. met., **60,** nr. 7—8, 1963, p. 551.
4. Bukart, E., Corrosion, **22,** nr. 1, 1966, p. 21.
5. Matsushima, I., Deegan, D., Uhlig, H., H., Corrosion, **22,** nr. 1, 1966, p. 23.
6. Birley, S., S., Tromans, D., Corrosion, **27,** nr. 2, 1971, p. 63.
7. Tedman, C. S., Vermilyea, J. R., Broecker, D. E., Corrosion **27,** 1971, p. 104.
8. Tedman, C. S. , Vermilyea, J. R., Rosdonski, J. H., J. Electrochen. Soc., **118,** nr. 2, 1971, p. 192.
9. Dessestret, A., Wagner, G., Corrosion Anticorrosion, nr. 1, 1972.
10. Cunha Belo, M., Montuelle, J., Corrosion, Traitments Protection, nr. 2, 1972.
11. Cihal, V., Corrosion, Tratments, Protection, **18,** nr. 7, 1970, p. 441.
12. Randak, A., Trantes, F., W., Werks und Corrosion, **21,** 1970, p. 97.
13. Watanaba Masaki, Joshihiko Muki, In-th Intern. Congr. or Metallic Corrosion, 7—14 sept. 1969, Amsterdam, Holland.
14. * * * Spravocinik po Korrozii i iznosu v iadernîh reaktorah s vodeanîm ohlajdeniem, Atomizdat, 1960.
15. Akolizin, P. A., Korneeva, L. V., Korrozia reactornîh materialov, Gosatomizdat, 1960, p. 120.
16. Phelps, E. H., Mears, R. B., 1-th Intern. Congres on Met. Corrosion, London, 1961.
17. Gherasimov, V. V., Gromova, A. I., Golovina, E. C., Korrozia i oblucenie, Moscova, 1963, p. 26.
18. Albert de Sy, Julien Vidts, Traité de métallurgie structurale, Dunod, Paris, 1962, p. 364.
19. Potter, E. C., Mann, G. M., First Int. Congress on Metalic Corrosion, London, Butterwarths, 1962, p. 417.
20. Cohen, P., Water coolant Tehnology of power Reactors, Gordon and Breach Sc. Publ. New-York, 1968.
21. Moore, J. B., Jones, R. C., J. Electrochem. Soc., **115,** 1968, p. 576.

▲ ▲ ▲

SIMPOZION INTERNAȚIONAL IUPAC ASUPRA MACROMOLECULELOR

Între 13 și 18 iulie 1975 se va ține la Ierusalim (Israel) un simpozion internațional IUPAC asupra macromoleculelor, cu temele: teoria polimerilor; suprafața și electrochimia macromoleculelor; ioni și molecule polare în solide polimere; polimeri ca reactivi chimici; membrane artificiale — sinteze și funcțiuni; polimeri în înlăturarea poluării; aplicații biomedicale ale macromoleculelor; polimeri speciali în compoziții de înaltă performanță pentru aplicații structurale: structura și proprietățile unor fibre naturale formînd polimeri.

T. Dene, E. Kraft şi A. Mateescu

SOLUBILITATEA UNOR SULFAŢI DUBLI cu Tl (I)

Studiul sistemelor ternare de tipul Me(II) SO_4—Tl_2SO_4—H_2O au pus în evidenţă formarea unor săruri duble în raportul mol la mol, care cristalizează cu şase molecule de apă, $Me(II)SO_4 \cdot Tl_2SO_4 \cdot 6H_2O$.

Dintre cationii bivalenţi care au format obiectul acestui fel de studii s-au selecţionat cîţiva cationi Co(II), Ni(II) şi Cu(II) de la trei elemente consecutive din prima serie de tranziţie, pentru care nu sînt indicate politerme de solubilitate a sărurilor duble de acest tip.

Pentru prepararea acestor săruri duble, sînt prezentate mai multe metode de obţinere [1], [2], dar, în cele mai multe cazuri, se foloseşte metoda de preparare prin amestecarea în raportul mol la mol a soluţiilor sărurilor componente, urmate de o evaporare izotermă pentru cristalizare.

Sistemul ternar $CoSO_4$—Tl_2SO_4—H_2O a fost studiat de H. Benrath [3] şi I. Thiemann [4], iar sarea dublă a fost preparată pentru prima oară de O. Petterson [5], prin cristalizare din soluţia mixtă a sărurilor componente.

Pentru această sare dublă, $CoSO_4 \cdot Tl_2SO_4 \cdot 6H_2O$, nu sînt menţionate date de solubilitate în revistele de specialitate.

H. Benrath [3] a mai studiat şi sistemul $NiSO_4$—Tl_2SO_4—H_2O, iar pentru solubilitatea sării duble $NiSO_4 \cdot Tl_2SO_4 \cdot 6H_2O$, Locke [6] dă valoarea de 46,1 g sare anhidră la un litru de apă, la 25°C.

Studii referitoare la sistemul $CuSO_4$—Tl_2SO_4—H_2O, cît şi date de solubilitate ale sării duble $CuSO_4 \cdot Tl_2SO_4 \cdot 6H_2O$ nu sînt menţionate în literatura de specialitate.

La prepararea celor trei sulfaţi dubli cu taliu s-au folosit sulfaţi de cobalt, nichel şi cupru, de provenienţă „Schering-Kahlbaum" şi „Reactivul", iar sulfatul de taliu (I) a fost preparat din săruri solubile ale acestui cation, plecînd de la acetat de taliu (I) sau formiat de taliu (I), de provenienţă „U.C.B.", deplasînd acidul organic cu cantitatea stoichiometrică de acid sulfuric. În vederea sintezei, sărurile simple au fost purificate prin dublă cristalizare. Ca metodă de preparare a sărurilor duble, s-a adoptat metoda cristalizării din soluţii mixte (în raportul molar 1:1) ale sulfaţilor componenţi. Pentru aceasta, s-au preparat soluţii 0,1 M din sărurile simple, s-au amestecat în raportul 1:1 şi s-au evaporat lent la 4°C.

Sulfaţii dubli cristalizaţi păstrează culorile cristalohidraţilor $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ şi, respectiv, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Pentru determinarea solubilităţii* sărurilor duble, au fost purificate, prin dublă recristalizare, şi analizate chimic, adoptînd, după caz, metode eficiente de dozare. Tl(I) a fost dozat gravimetric prin precipitare cu sare Reinecke, $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$, soluţie proaspăt preparată, conform metodei propuse de P. Spacu şi G. Hlevca [9]. Metoda prezintă avantajul că permite dozarea taliului (I) în soluţii diluate şi, în prezenţa cationilor Co(II) şi Ni(II), interferă cu această determinare ionii de Cu(II).

Ni(II) a fost determinat gravimetric prin precipitare cu α dimetilglioxima. Cu(II) a fost determinat, de asemenea gravimetric prin precipitare cu salicilaldoximă, iar Co(II), dozat ca pirofosfat. Anionul sulfat a fost determinat ca sulfat de bariu, iar apa de cristalizare prin aducere la constant la etuvă, la 200°C.

Deoarece, în cazul sării $Tl_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, la determinarea Tl(I) cu sarea Reinecke, interferă ioni de Cu(II), puritatea acestei sări a fost calculată pe baza determinărilor analitice privind ceilalţi ioni.

Rezultatele analizelor chimice privind puritatea sărurilor duble sintetizate sînt prezentate procentual în tabela 1.

Tabela 1

g sare analizată	ion dozat	ion % calculat	ion % determinat	eroare %
$Tl_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$				
0,1123	Tl(I)	53,23	53,93	+1,37
0,2344	Co(II)	7,67	7,51	—2,00
0,2160	SO_4^{2-}	25,02	25,13	+0,43
0,1902	H_2O	14,08	13,93	—1,07
$Tl_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$				
0,0589	Tl(I)	53,26	53,57	+0,58
0,1570	Ni(II)	7,57	7,66	1,06
0,1955	SO_4^{2-}	25,03	23,00	—2,03
0,1150	H_2O	14,08	14,09	+0,07
$Tl_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$				
0,0624	Cu(II)	8,22	8,17	—0,49
0,2706	SO_4^{2-}	24,87	25,12	+1,00
0,2114	H_2O	13,99	13,80	—1,36

După cum reiese din tabelă, rezultatele chimice confirmă individualitatea sărurilor duble sintetizate şi dovedesc o puritate convenabilă determinării solubilităţii.

* Solubilitatea conform I.U.P.A.C. este cantitatea maximă de substanţă anhidră în grame, care se dizolvă în 100 g. de solvent la o temperatură dată.

Tabela 2

SOLUBILITATEA SĂRII $Tl_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

t °C	Solubilitatea determinată, g prin			
	evaporarea solventului la soluții după		analiza chimică a Tl (I) în soluții după	
	2 ore saturare	4 ore saturare	2 ore saturare	4 ore saturare
10	3,54	3,56	3,55	3,55
30	8,40	8,50	8,50	8,56
50	13,52	13,48	13,55	13,52
70	22,39	22,49	21,56	21,48
90	23,71	—	21,39	—

Tabela 3

SOLUBILITATEA SĂRII $Tl_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

t °C	Solubilitatea determinată, g prin			
	evaporarea solventului la soluții după		analiza chimică a Ni(II) în soluții după	
	2 ore saturare	4 ore saturare	2 ore saturare	4 ore saturare
10	2,90	2,91	2,89	2,88
30	5,64	5,47	5,58	5,53
50	9,1	9,64	10,09	9,62
70	16,64	16,7	16,89	16,92
90	18,61	—	18,80	—

Determinarea solubilității acestor săruri duble s-a efectuat în intervalul de temperatură + 10° și +90°C, folosind ca solvent apa. Pentru obținerea soluțiilor saturate, s-au folosit vase cu pereți dubli, prin care a circulat apă termostatată. Pentru asigurarea atingerii echilibrului de saturație, cît și pentru evitarea formării de soluții suprasaturate, atingerea temperaturii de lucru s-a făcut prin încălzirea și prin răcirea soluției.

Tabela 4

SOLUBILITATEA SĂRII $Tl_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

t °C	Solubilitatea determinată, g prin			
	evaporarea solventului la soluții după		analiza chimică a Cu(II) în soluții după	
	2 ore saturare	4 ore saturare	2 ore saturare	4 ore saturare
10	4,76	4,78	4,77	4,75
30	10,65	10,69	11,17	10,56
50	17,90	18,49	17,83	18,45
70	29,08	29,16	29,85	29,53
90	29,53	—	32,23	—

S-a folosit un ultratermostat U 10, la care temperaturile s-au citit cu o precizie de $\pm$ 0,5°C.

Pentru a facilita atingerea echilibrului dintre cele două faze, s-a aplicat o agitare magnetică, iar momentul atingerii echilibrului s-a constatat pe cale conductometrică. S-a observat că timpul optim de atingere a echilibrului este de 2 ore.

Probele de soluție saturată s-au luat din 10 în 10 grade prin sucțiune, cu ajutorul unui dispozitiv (de asemenea termostatat) și turnate în fiole cu tara cunoscută. Probele de soluții saturate au servit la determinarea solubilității atît prin evaporarea solventului, cît și prin analize chimice.

Determinarea solubilității prin evaporarea solventului a constat dintr-o evaporare lentă gradată a solventului, atingîndu-se, final, temperatura de 200°C. Produsul sicc, astfel obținut pentru fiecare sare dublă și temperatură de lucru, a fost analizat chimic pentru cîte unul din ionii componenți.

Pentru determinarea solubilității sării $Tl_2Ni(SO_4)_2$, s-a dozat Ni(II), pentru determinarea solubilității sării $Tl_2Cu(SO_4)_2$ s-a dozat Tl(I), pentru determinarea solubilității sării $Tl_2Cu(SO_4)_2$ s-a dozat Cu(II). Pentru

Tabela 5

SOLUBILITĂȚI

t °C	Solubilitățile sărurilor simple g		Solubilitatea sării duble g	Contribuția de solubilitate a sulfaților simpli la solubilitatea sării duble g		Raza cationului ($M^2 + 10^{-9}$ m) [10]
	Tl_2SO_4	$CoSO_4$	$Tl_2Co(SO_4)_2$	Tl_2SO_4	$CO(SO_4)$	CO^{2+}
10	3,70	31,00	3,55	2,73	0,82	
30	6,16	43,00	8,49	6,54	1,95	$0{,}78 \cdot 10^{-9}$
50	9,21	55,00	13,52	10,50	3,02	
70	12,74	67,00	22,48	17,40	5,08	
	Tl_2SO_4	$NiSO_4$	$Tl_2Ni(SO_4)_2$	Tl_2SO_4	$NiSO_4$	Ni^{2+}
10	3,70	31,50	2,89	2,20	0,69	
30	6,16	42,46	5,55	4,20	1,35	$0{,}74 \cdot 10^{-9}$
50	9,21	50,1	9,71	7,40	2,31	
70	12,74	59,44	16,80	14,22	2,58	
	Tl_2SO_4	$CuSO_4$	$Tl_2Cu(SO_4)_2$	Tl_2SO_4	$CuSO_4$	Cu^{2+}
10	3,70	17,40	4,76	3,60	1,16	
30	6,16	25,00	10,52	8,00	2,52	$0{,}80 \cdot 10^{-9}$
50	9,21	33,30	18,18	13,70	4,48	
70	12,74	47,10	29,40	22,20	7,20	

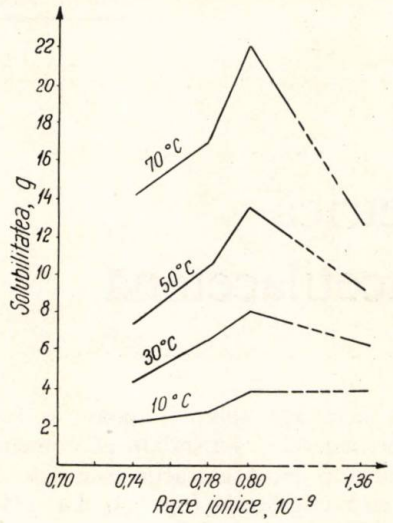


Fig. 1

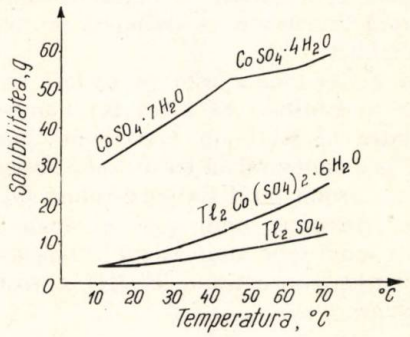


Fig. 2

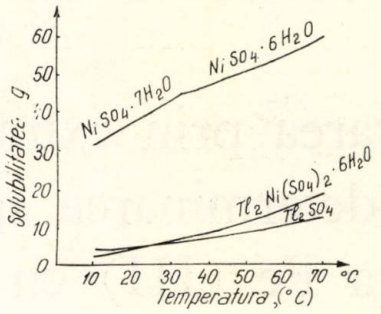


Fig. 3

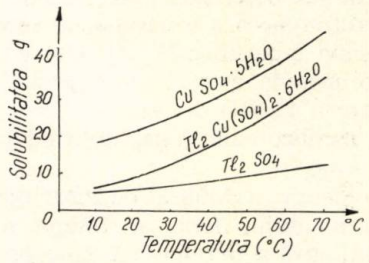


Fig. 4

determinarea acestor cationi, s-au aplicat metodele chimice folosite la stabilirea compoziției chimice a sărurilor duble sintetizate.

În tabelele 2, 3 și 4 sînt trecute rezultatele obținute la determinarea solubilității celor trei săruri duble studiate.

Concluzii

Determinarea solubilității în apă a sărurilor duble $Tl_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Tl_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ și $Tl_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, în intervalul de temperatură cuprins între + 10 și + 90°C, a arătat că solubilitatea crește continuu cu temperatura, observîndu-se, totodată, că, la aceeași temperatură, ordinea de creștere a solubilității sărurilor duble este $Tl_2Ni(SO_4)_2$, $Tl_2Co(SO_4)_2$ și $Tl_2Cu(SO_4)_2$

Ținînd seama de faptul că cei trei cationi, de tipul M(II) provin de la elemente din prima tranziție, situate succesiv în perioada a IV-a, se pot face unele aprecieri comparative privind solubilitățile sulfaților componenți și ale sulfaților dubli.

Urmărind datele din tabela 5, se desprind următoarele regularități:

a) solubilitățile sulfaților M(II) SO_4 cresc invers proporțional cu creșterea razei cationului bivalent, pe cînd solubilitățile sărurilor duble cresc direct proporțional față de aceeași rază;

b) luînd în considerație participarea la solubilitatea sării duble a solubilității sulfaților simpli componenți, se constată o creștere a solubilității Tl_2SO_4 participant în sarea dublă față de solubilitatea sa în apă (Tl_2SO_4 —H_2O), creștere care este direct proporțională atît cu creșterea razei cationului M^{2+}, cît și cu temperatura (fig. 1). Influența temperaturii apare cu atît mai devreme, cu cît raza cationului M^{2+} este mai mare.

c) cu cît este mai mare diferența de solubilitate între solubilitățile sulfaților componenți ai sării duble, cu atît sarea dublă are o solubilitate mai scăzută. (fig. 2, 3, și 4).

Bibliografie

1. Mellor, J. W., Inorganic and Theoretical Chemistry New-York, 1952.
2. Pascal, P., Traité de chimie minérale, 6, Paris, 1956.
3. Bernarth, H., Citat de J. W. Mellor în Inorganic and Theoretical Chemistry New-York, 1956.
4. Thiemann, I., Citat de P. Pascal în Nouveau Traité de Chimie Minerale, Paris, 1956.
5. Petterson, O. Citat de J. W. Mellor în Inorganic and Theoretical Chemistry New-York, 1956.
6. Locke, J. J., Citat de J. W. Mellor în Inorganic and Theoretical Chemistry, New-York 1952 și de P. Pascal, în Nouveau Traité de Chimie Minérale.
7. Seidell, A., Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds New-York, 1958.
8. Stephen H., Solubilities of Inorganic and Organic Compounds vol. 1, Birnary-Systems, Part 1, Oxford Pergamon Press 1963.
9. Spacu P. și Hlevca G., Studii și cercetări de chimie, III, nr. 3—4, 1955.
10. Belov și Bokii., Citat de In. In. Lurie în Indreptar de chimie analitică traducere din limba rusă Ed. tehnică 1970.

Separarea prin extracţie şi determinarea spectrofotometrică a Fe (III) cu hexafluoroacetilacetonă

Alături de numeroase alte metode, literatura de specialitate conţine descrierea unor metode de determinare spectrofotometrică a fierului, în care se utilizează ca reactivi β-dicetone [1—6]. U m e z a k i [7] a elaborat o metodă extractiv-fotometrică selectivă de determinare a Fe(III) din soluţii clorhidrice prin extracţie cu metilizobutilcetone, utilizînd ca reactiv dibenzoilmetanul.

Avînd în vedere că echilibrul de repartiţie al hexafluoroacetilacetonatului feric se atinge repede cu extracţia cantitativă a fierului, iar complexul dintre Fe (III) şi hexafluoroacetilacetonă are o culoare portocalie, s-a elaborat o metodă extractiv spectrofotometrică de determinare a fierului.

Partea experimentală

Soluţia de perclorat feric s-a obţinut, aşa cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [8], din azotat feric prin tratare la cald cu acid percloric. Pentru extracţii, s-au utilizat soluţii de hexafluoroacetilacetonă în tetraclorură de carbon de concentraţie $2 \cdot 10^{-2}$ moli/l.

Mod de lucru

Într-o pîlnie de separare de 50 ml se adaugă 10 ml soluţie de Fe(III) ce conţine 1—10 μg Fe(III)/ml, se corectează *p*H-ul între 1,5 şi 2,5 cu $HClO_4$ 1 *n* şi NaOH 1 *n*. În pîlnia ce conţine soluţia de Fe(III) se adaugă 10 ml soluţie de hexafluoroacetilacetonă şi se agită prin simpla răsturnare a fazelor de 15—20 ori. După separarea fazelor, stratul organic se colectează într-un flacon cotat de 50 ml. Peste stratul apos rămas în pîlnia de separare se adaugă succesiv încă 4 porţiuni de cîte 10 ml soluţie proaspătă de hexafluoroacetilacetonă, care, după agitare şi separarea fazelor, se colectează în flaconul cotat de 50 ml. Flaconul se aduce la cotă cu tetraclorură de carbon şi se măsoară absorbţia faţă de o probă-martor (CCl_4) la 455 nm.

Rezultate şi discuţii

Spectrul de absorbţie al complexului fierului cu hexafluoroacetilacetonă (fig. 1) arată prezenţa unui maxim la 388 nm şi a unui maxim mai puţin pronunţat la 455 nm. Determinările experimentale s-au efectuat la un spectrofotometru „Speckol" (Zeiss) la 455 nm.

Influenţa aciditătii soluţiei apoase a fost determinată experimental şi s-a stabilit că domeniul optim de *p*H pentru o bună extracţie este 1,5—2,5, cînd absorbţia este constantă (fig. 2). La *p*H-uri mai ridicate, Fe(III) începe să hidrolizeze.

Influenţa concentraţiei reactivului rezultă din figura 3, din care se poate constata că, în condiţiile descrise de metodă, concentraţia hexafluoroacetilacetonei în tetraclorură de carbon va trebui să fie mai mare de $1 \cdot 10^{-2}$ moli/l.

Curba de etalonare este prezentată în figura 4, din care se constată că legea lui Lambert-Beer se aplică între 0,8 şi 10 μg Fe(III)/cm³. Sensibilitatea metodei este comparabilă cu metoda clasică de determinare a fierului cu 1,10-fenantrolină [9].

Efectul prezenţei unor ioni existenti în soluţie, alături de ionul feric, este redată în tabela 1. În toate determinările, concentraţia Fe(III) a fost egală cu 3,55 μg/cm³.

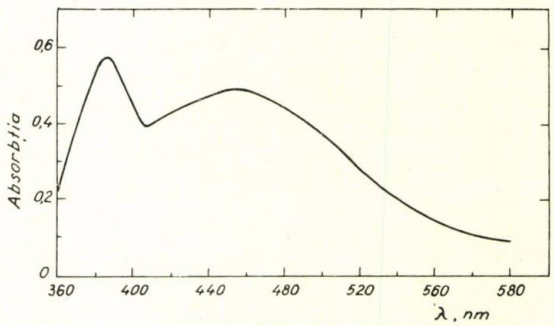


Fig. 1. Spectrul de absorbţie al fierului cu hexafluoroacetilacetonă.

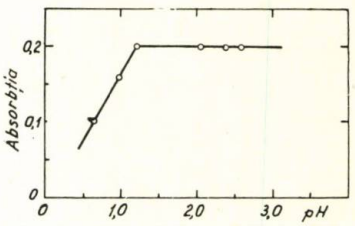


Fig. 2. Influenţa *p*H-ului fazei apoase asupra extracţiei fierului cu hexafluoroacetilacetonă.

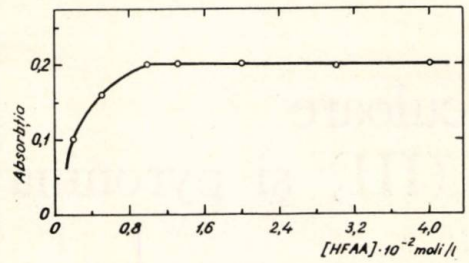


Fig. 3. Influenţa concentraţiei hexafluoroacetilacetonei asupra extracţiei fierului.

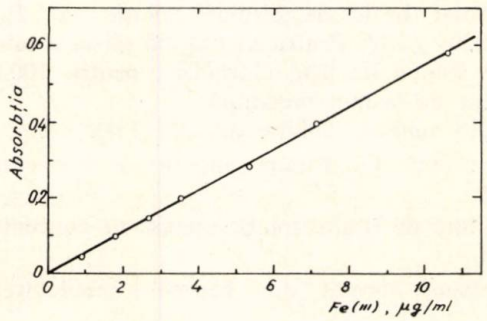


Fig. 4. Curba de etalonare.

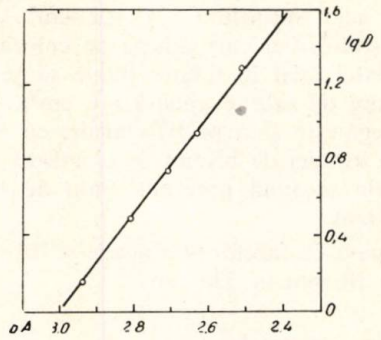


Fig. 5. Determinarea raportului de combinare între Fe(III) şi hexafluoroacetilacetonă.

Din tabela 1, rezultă că singurii ioni care interferează semnificativ sînt Mo(VI) şi W(VI). Toate experimentele s-au realizat folosind drept fază apoasă o soluţie de perclorat feric, dar din datele prezentate în tabela 1 se poate trage concluzia că rezultate similare se obţin dacă s-ar utiliza anionii: Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} sau CH_3COO^-.

Raportul de combinare se obţine reprezentînd grafic logaritmul coeficientului de repartiţie al complexului D, funcţie de logaritmul concentraţiei libere a ligandului A. Se obţine o dreaptă a cărei pantă este aproximativ egală cu 3,0 (fig. 5), ceea ce indică un raport de combinare între Fe(III) şi hexafluoroacetilacetonă egal cu 1:3.

Tabela 1

EFECTUL PREZENŢEI DIVERŞILOR IONI

Nr.	Ionul străin adăugat		Fe(III) găsit µg/cm³
	ionul	µg/cm³	
1	Mn(II)	34,40	3,34
2	Cu(II)	32,00	3,40
3	Co(II)	35,92	3,35
4	Cr(III)	30,20	3,55
5	Al(III)	32,96	3,40
6	Ni(II)	31,55	3,55
7	V (V)	34,78	3,75
8	Mo(VI)	41,66	2,00
9	W(VI)	36,48	1,25
10	Cl^-	61,76	3,55
11	NO_3^-	66,60	3,55
12	SO_4^{2-}	39,24	3,55
13	CH_3COO^-	32,32	3,55

Pentru determinarea concentraţiei libere a ligandului, s-a utilizat relaţia:

$$pA = pK_a + \lg [H^+] - \lg [HA]_o + \lg (K_{HA} + K_a/[H^+]) \quad (1)$$

unde K_{HA} reprezintă coeficientul de repartiţie al hexafluoroacetilacetonei între apă şi tetraclorură de carbon; $[HA]_o$ — concentraţia hexafluoroacetilacetonei din faza organică şi K_a — constanta de disociere a hexafluoroacetonei.

Coeficientul de repartiţie al hexafluoroacetilacetonei s-a determinat echilibrînd volume egale de soluţii de hexafluoroacetilacetonă ce conţin 10^{-2} moli/l în tetraclorură de carbon şi soluţie apoasă de pH cunoscut. Cantitatea de hexafluoroacetilacetonă repartizată în faza apoasă s-a determinat prin titrare pH-metrică cu hidroxid de sodiu $2 \cdot 10^{-2}$ moli/l Coeficientul de repartiţie al hexafluoroacetilacetonei între apă şi tetraclorură de carbon s-a găsit egal cu $4{,}12 \cdot 10^{-3}$.

Din ordonata la origine a dreptei lg D, funcţie de pA, se obţine constanta de stabilitate a complexului, egală cu $1{,}58 \cdot 10^9$,

Constanta de disociere a hexafluoroacetilacetonei K_a a fost obţinută prin titrări pH-metrice, folosind un aparat Radiometer pH-METER 26. În acest scop, s-au comparat rezultatele obţinute prin măsurarea unei soluţii apoase de hexafluoroacetilacetonă şi a sării ei de sodiu [10], din care rezultă următoarea valoare: $K_a = 2{,}6 \pm 0{,}1 \cdot 10^{-5}$.

Bibliografie

1. Testa, C., Analyt. Chim. Acta, **25**, 1961, p. 525.
2. Bolomey, R. A. şi Wish, L., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 4 482.
3. Berg, E. W. şi McIntyre, R. T. Analyt. Chem., **27**, 1955. p. 195.
4. Berg, E. W. şi McIntyre, R. T., Analyt. Chem., **26**, 1954. p. 813.
5. Khopkar, S. M. şi De, A. K., Analyt. Chim. Acta, **22**, 1960. p. 223.
6. Finston, H. L. şi Inone, Y., J. Inorg. Nuclear Chem. **29**, 1967, p. 199.
7. Umezaki, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1964, p. 70.
8. Sârghie, I. şi Fişel, S., Chimie analitică, **2**, 1972, p. 113.
9. Koch, O. G., Koch-Dedic, G. A., Handbuch der Spuranalyse, Springer-Verlag, Berlin, 1964, p. 544.
10. Robinson, R. A. şi Stokes, R. H. Electrolyte Solutions, Second Ed., Butterworths, London, 1959, p. 336.

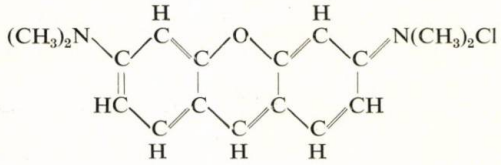
▲ ▲ ▲

C. Pătroescu şi M. Matache

Asupra reacţiei de culoare dintre Bi (III) şi pyronina G

Determinarea spectrofotometrică a bismutului cu coloranţi organici bazici este cunoscută în literatura de specialitate. În acest scop, au fost utilizaţi: rodamina B [1], verde de metil [2], xilenolorange [3, 4], violet de pirocatechină [5, 6], cromazurol [7] şi albastru de metil timol [8]. Din lucrările citate rezultă că produsul reacţiei dintre Bi (III) şi colorantul organic bazic este de forma $B_{org}\ BiX_4$, în care prin B_{org} s-a notat cationul colorantului şi prin X, halogenul respectiv.

În prezenta lucrare se studiază spectrofotometric reacţia dintre ionul Bi (III) şi colorantul pyronina G:



Reactivul utilizat în experienţe este produs de firma CARL-ROTH KARLSRUHE.

În mediu de acid iodhidric, ionul Bi (III) reacţionează cu colorantul, iar compusul de culoare roşie care rezultă se stabilizează, prin extracţie, în amestecuri de benzen cu cetone şi se fotometrează la 530 nm, pe monocromatori sau pe filtrul nr. 5 al aparatului Pulfrich Zeiss Jena.

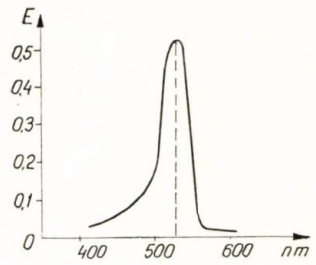


Fig. 1. Variaţia extincţiei în funcţie de lungimea de undă.

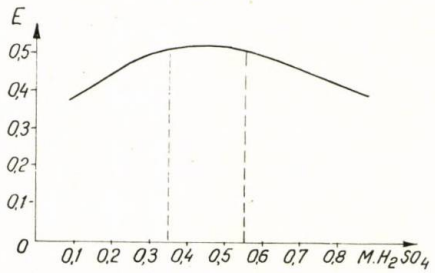


Fig. 2. Variaţia extincţiei în funcţie de aciditatea soluţiei.

Modul de lucru

Se utilizează următorii reactivi:

— Azotat bazic de bismut, soluţie cu T_{Bi} = = 0,000209 g/cm³. Pentru a evita hidroliza, se adaugă 10 cm³ soluţie de acid clorhidric, pentru 100 cm³ de soluţie de bismut preparată.

— Acid sulfuric, soluţie diluată (1:1).

— Pyronină G, soluţie apoasă de concentraţie 10^{-3} M.

— Iodură de sodiu, soluţie apoasă de concentraţie 10^{-1} M.

— Solvent format din benzen + metiletilcetonă (2:1).

În pîlnii de separare de 50 cm³, se pipetează între 0,05 şi 0,30 cm³ soluţie de bismut. Se adaugă 0,5 cm³ soluţie de acid sulfuric (1:1), 0,2 cm³ soluţie de iodură de sodiu, 0,6 cm³ soluţie de colorant şi apă distilată, astfel încît în fiecare pîlnie să se găsească acelaşi volum de soluţie apoasă (10 cm³). În acelaşi mod se pregăteşte şi o probă-martor, cu deosebirea că în locul soluţiei de bismut se pipetează apă distilată. Probele se agită puternic, timp de 1 min, cu 10 cm³ solvent.

După separarea fazelor, extractele se fotometrează în cuve de 10 mm la 530 nm.

Interpretarea rezultatelor

Pentru determinarea condiţiilor optime în care se formează iodobismutatul de pyronină G, s-a studiat influenţa diferiţilor parametri (lungimea de undă, aciditatea soluţiei, concentraţia reactivului, concentraţia metalului etc.) asupra extincţiei.

Influenţa lungimii de undă. În graficul din figura 1 se prezintă variaţia extincţiei, în funcţie de lungimea de undă.

Din grafic se constată că lungimea de undă de 530 nm corespunde absorbţiei maxime a luminii de către soluţie.

Influenţa acidităţii. Încercările experimentale au arătat că reacţia nu este sensibilă, dacă se utilizează acidul clorhidric sau acidul bromhidric. Din această cauză, în experienţe s-a utilizat acidul iodhidric (obţinut în soluţie prin reacţia dintre H_2SO_4 şi NaJ). În graficul din figura 2 se prezintă variaţia extincţiei, în funcţie de concentraţia acidului sulfuric.

Din grafic rezultă că extincţia maximă se obţine pentru o concentraţie a soluţiei în acid sulfuric de 0,35 — 0,55 M.

Concentraţia iodurii de sodiu. În graficul din figura 3 se prezintă variaţia extincţiei, în funcţie de concentraţia iodurii de sodiu.

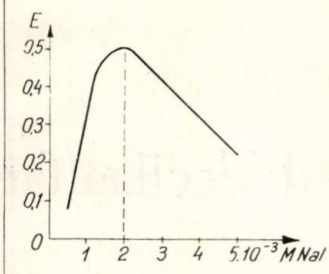
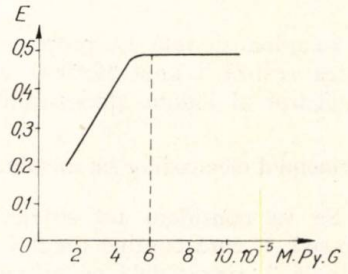


Fig. 3. Variaţia extincţiei cu concentraţia iodurii de sodiu.

Fig. 4. Variaţia extincţiei cu concentraţia colorantului.



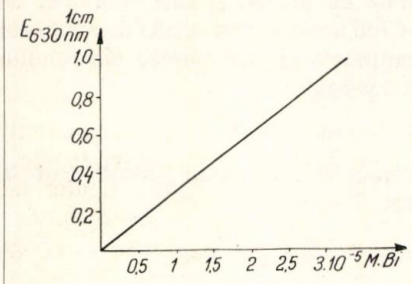


Fig. 5. Variaţia extincţiei cu concentraţia metalului.

Din grafic se constată că extincţia maximă se obţine pentru concentraţia iodurii de sodiu în soluţie de $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Concentraţia colorantului. Menţinînd constanţi ceilalţi parametri ai reacţiei şi variind concentraţia colorantului în soluţie, s-a trasat graficul din figura 4.

Din grafic rezultă că extincţia maximă se obţine, dacă se realizează în soluţie o concentraţie în colorant de cel puţin $6 \cdot 10^{-5}$ M.

Concentraţia bismutului. Iodobismutatul de pyronină G se supune legii de proporţionalitate, aşa după cum rezultă din figura 5.

Rezultatele experimentale s-au obţinut printr-o singură extracţie. Din grafic rezultă că există proporţionalitate între extincţie şi concentraţia metalului, cînd aceasta din urmă variază între 1,045 şi 6,27 μg Bi/cm³ extractant. Coeficientul molar de extincţie, exprimat în l. Mol^{-1}. cm^2, este de 30000.

Variaţia extincţiei în funcţie de solvent. În tabela 1 se prezintă datele experimentale obţinute pentru 6,27 μgBi/cm³ extractant.

Din această tabelă se constată că extractanţii indicaţi pentru reacţia studiată sînt amestecuri formate din benzen şi cetone (metiletilcetona, acetona, ciclohexanona), în raportul 2:1. Încercările experimentale au arătat că, variind raportul de amestecare în favoarea cetonelor, extincţia creşte, însă nu se recomandă astfel de amestecuri, întrucît se extrage o cantitate prea mare de colorant liber care face dificilă examinarea extincţiei.

Interferenţe. S-a studiat interferenţa unor ioni trivalenţi străini, aşa cum se redă în tabela 2.

Tabela 1

VARIAŢIA EXTINCŢIEI ÎN FUNCŢIE DE SOLVENT

Solvent	Extincţie (cuvă de 5 mm)
Benzen	0,00
Nitrobenzen	0,00
Benzen + eter etilic (2:1)	0,00
Benzen + acetonă (2:1)	0,45
Benzen + metiletilcetonă (2:1)	0,46
Benzen + izobutilmetilcetonă (2:1)	0,00
Benzen + ciclohexanonă (2:1)	0,24

Tabela 2

INFLUENŢA IONILOR TRIVALENŢI STRĂINI

Bismut adăugat, μg/10 cm³	Ioni străini adăugaţi		Bsmut găsit, μg/10 cm³	Diferenţă, μg/10 cm³
	ionul	μg/10 cm³		
62,7	Au(III)	510,0	128,1	+65,4
	Tl(III)	69,0	62,7	0,0
	Sb(III)	240,0	62,7	0,0
	In(III)	57,4	62,7	0,0
	Ga(III)	11,1	62,7	0,0
	Fe(III)	50,0	62,7	0,0

Dintre ionii studiaţi, în limitele condiţiilor de reacţie numai aurul interferează; ceilalţi ioni nu prezintă nici o influenţă.

Concluzii

Ionul Bi (III) reacţionează cu colorantul pyronina G în mediu de acid iodhidric. Compusul rezultat, de forma $Py.G[BiI_4]$, se stabilizează prin extracţie în benzen + metiletilcetonă (2:1). Reacţia se caracterizează printr-o bună sensibilitate şi o apreciabilă selectivitate.

Bibliografie

1. Sivori, R. şi Guerrero, A. H., An. Asoc. Quim. Argent. **55**, nr. 3—4, 1967, p. 157—163.
2. Sestidesiatnaia, N. L., Kiş, P. P. şi Merenici, A. V., Zh. Anal. Khim., **25**, 1970, p. 7—9.
3. Takashi, Sakaki, Nippon Kinzoku Gakkaishi, **30**, nr. 2, 1966, p. 175—179.
4. Bagdasarov, K. N., Vladimirova, B. F. şi Semiakina, M. A., Zavod. Lab., **34**, nr. 11, 1968, p. 1 306—7.
5. Milos Svach, Z. Anal. Chem., **149**, 1956, p. 325—8.
6. Malat, M., Z. Anal. Chem., **186**, 1962, p. 418—23.
7. Ishida Ryoci, Hokkaido Kyoiku Daigaku Kiyo, Dai-2. Bu A, **21**, nr. 1, 1970, p. 16—22.
8. Enaki Tokehisa, Bunseki Kagaku, **18**, nr. 8, 1969, p. 963—8.

Gr. Popa, B. Geafar şi C. Luca

Electrod cu membrană lichidă pentru dozarea anionului dodecilsulfat

Se realizează un electrod cu membrană lichidă formată dintr-o soluţie de dodecilsulfat de cetilhexil dimetil amoniu în nitrobenzen pe suport de cărbune vegetal. Potenţialul acestui electrod este dependent de concentraţia ionilor dodecilsulfat într-o soluţie apoasă, fapt care a permis instituirea unei metode de determinare potenţiometrică a acestui ion. Metoda este utilă dozării detergenţilor anionici (pe bază de dodecilsulfat) în apele uzate şi de suprafaţă.

Limitele de apreciabilitate ale metodei au fost stabilite de la 10^{-2} la $5 \cdot 10^{-6}$ mol·l^{-1}, dodecilsulfat.

Cu toate avantajele pe care le aduce utilizarea detergenţilor în practica industrială şi menajeră, o serie de specialişti au atras atenţia, încă de la începutul producerii lor, asupra influenţei negative pe care detergenţii le pot avea asupra apelor de suprafaţă, asupra faunei şi florei acvatice. Dezvoltarea rapidă în mai multe ţări a industriei producătoare de detergenţi, producerea încă a unor detergenţi cu capacitate mică de biodegradabilitate în ape [1], face tot mai necesar un control eficient al calităţii apelor şi luarea de măsuri adecvate pentru combaterea efectelor nocive ale acestora. Un rol important în controlul calităţii apelor şi în combaterea efectelor poluării acesteia îl au metodele rapide de analiză, adaptate la condiţiile specifice de teren.

Conţinutul de detergenţi în apele de suprafaţă sau în apele uzate se poate stabili direct, prin determinarea substanţei active, ca atare, cu metode chimice sau fizico-chimice, sau indirect, prin examinarea însuşirilor lor superficial active.

Determinările directe sînt specifice pentru anumite clase de detergenţi [2, 3, 4], în timp ce determinările indirecte sînt comune tuturor detergenţilor, indiferent de tipul de substanţă activă.

Metodele directe, elaborate pînă în prezent, privesc, în primul rînd, determinarea detergenţilor anion — activi şi sînt folosite, în special, pentru stabilirea condiţiilor legate de potabilitatea apelor. În practica curentă, se folosesc astăzi îndeosebi, determinările spectrofotometrice cu albastru de metilen, după metoda J o n e s [5], standardizată şi în ţara noastră [6], metoda cu Azur „A" [7], metoda cu verde de metil [8] şi metoda cu albastru de toluidină [9].

Studii recente privind comportarea electrozilor cu membrană lichidă, specifici anionilor cu catenă hidrocarbonată lungă [10, 11, 12], au demonstrat posibilitatea utilizării acestor electrozi pentru dozarea potenţiometrică a detergenţilor anionici. Membrana lichidă a acestor electrozi este o soluţie într-un solvent nemiscibil cu apa a unei sări a anionului cu baze cuaternare de amoniu.

Lucrarea de faţă îşi propune să studieze posibilitatea realizării unui electrod cu membrană lichidă, indicator al ionului dodecilsulfat.

Principiul electrozilor cu membrană lichidă

Se va considera un sistem format dintr-o fază apoasă **1**, care conţine ionul *i*, în contact cu o fază lichidă **2**, nemiscibilă cu prima, şi care conţine, de asemenea, ionul *i*. Cînd acest sistem se află la echilibrul electrochimic, potenţialele electrochimice ale ionului *i* în cele două faze sînt egale:

$$\mu_{i(1)} = \mu_{i(2)} \tag{1}$$

Potenţialul electrochimic al unui constituent *i*, într-o fază α, poate fi scris [13]:

$$\mu_{i(\alpha)} = \overset{\circ}{\mu}_{i(\alpha)} + ZF \ \varphi_{(\alpha)} \tag{2}$$

în care:

$\mu^0_{i(\alpha)}$ este potenţialul-standard al electrodului;
Z — valenţa speciei ionice *i*;
F — un faraday (96.496 c);
$\mu_{i(\alpha)}$ — potenţialul chimic al speciei *i* în faza α;
$\varphi_{(\alpha)}$ — potenţialul electric interior al fazei α. Pentru faza apoasă **1** potenţialul chimic este dependent de activitatea ionului *i* şi deci:

$$\mu_{i(1)} = \overset{\circ}{\mu}_{i(1)} + RT \ln a_{1(1)} \tag{3}$$

Din (1), (2) şi (3) rezultă:

$$\mu_{i(2)} + Z_i F \ \varphi_{(2)} = \overset{\circ}{\mu}_{i(1)} + RT \ln a_{i(1)} + Z_i F \ \varphi_{(1)} \tag{4}$$

Dacă $\mu_{i(2)}$ este independent de activitatea speciei *i* în faza (1), fapt realizat în cazul în care constanta de repartiţie a speciei *i* între fazele **1** şi **2** este foarte mare, se poate scrie:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \varepsilon^{\circ\prime} + \frac{RT}{Z_i F} \ln a_{1(1)} \tag{5}$$

în care $\varepsilon^{\circ\prime} = \dfrac{\overset{\circ}{\mu}_{i(1)} - \mu_{i(2)}}{Z_i F}$. Diferenţa potenţialelor electrice este, deci, redată de o relaţie de tip Nernst.

Deoarece este imposibil să se măsoare în valoare absolută diferenţa de potenţial între două faze lichide, pentru a măsura variaţia diferenţei $\varphi_2 - \varphi_1$, cînd activitatea $a_{i(1)}$ variază, se va apela la o celulă electrochimică de forma:

Soluţie apoasă a ionului *i* (concentraţie variabilă)	Membrană	Soluţie apoasă a ionului *i* (concentraţie fixă)	Electrod de referinţă intern
Faza **1**	Faza **2**	Faza **3**	Faza **4**

Faza **2** joacă un rol de membrană şi este plasată între două soluţii apoase ale ionului *i*, avînd concentraţie variabilă în faza **1** şi fixă în faza **3**. Electrodul de referinţă intern este un electrod specific al ionului *i* sau al altui ion, în prezent în faza **3**, sau orice electrod de referinţă în contact cu faza **3** printr-o punte electrolitică. Diferenţa de potenţial al întregului lanţ $\varphi_{(ref)} - \varphi_{(1)}$ poate fi scrisă:

$$\varphi_{(ref)} - \varphi_{(1)} = (\varphi_{(ref)} - \varphi_{(3)}) + (\varphi_{(3)} - \varphi_{(2)}) + (\varphi_{(2)} - \varphi_{(1)}) \quad (6)$$

sau:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{Z_i F} \ln a_{i(1)} \quad (7)$$

în care $\varepsilon^\circ = (\varphi_{(ref)} - \varphi_{(3)}) + (\varphi_{(3)} - \varphi_{(2)}) = \text{constant}$.

Lanţul electrochimic prezentat mai sus constituie un *electrod cu membrană lichidă* şi este realizat, practic, într-un dispozitiv compact, de obicei cu o geometrie cilindrică verticală, în care, la partea inferioară, se plasează faza **2**, iar la cea superioară, electrodul de referinţă. Faza **1** este de fapt soluţia de analizat introdusă în vasul celulei de analiză în care se imersează un al doilea electrod de referinţă (extern). Măsurînd diferenţa de potenţial dintre cei doi electrozi pentru diferite concentraţii ale speciei *i* în faza **1** se trasează o curbă de etalonare care permite apei determinarea potenţiometrică directă a acestei specii în solutie.

Electrodul indicator al ionului dodecilsulfat

Pe baza principiului de realizare a electrozilor cu membrană lichidă, descris în capitolul anterior, a fost realizat un electrod indicator al anionului dodecilsulfat.

Membrana electrodului a fost preparată dintr-o soluţie de dodecilsulfat cetilhexildimetilamoniu în nitrobenzen. Compusul este greu solubil în apă şi solubil în nitrobenzen. Aceste proprietăţi asigură o distribuţie a ionului dodecilsulfat cu precădere pentru faza 2 (membrană). Dacă această fază conţine o concentraţie mare de ioni dodecilsulfat, activitatea acestor ioni rămîne constantă, atunci cînd faza membrană este în contact cu soluţii apoase care conţin, de asemenea, ioni dodecilsulfat. Se realizează astfel condiţia de menţinere la o valoare constantă a potenţialului standard al electrodului.

Faza 3-lichidă a electrodului a fost suprimată, folosind contactul direct al membranei cu un suport

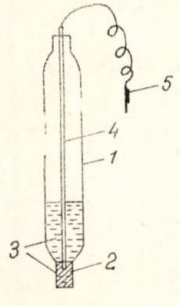


Fig. 1. Construcţia electrodului cu membrană lichidă indicator al ionului dodecilsulfat.

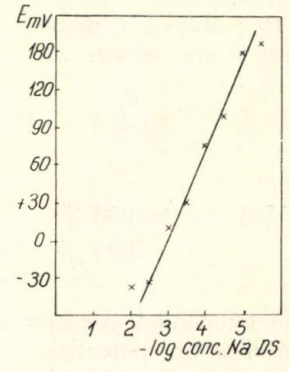


Fig. 2. Variaţia t.e.m. a celulei cu electrod de membrană în funcţie de — log [DS⁻].

de cărbune vegetal cu porozitate foarte fină. Potenţialul electric al cărbunelui este preluat la partea opusă de un fir de oţel inoxidabil care asigură şi contactul de conectare la aparatul de măsură.

Electrodul astfel realizat poate fi scris schematic sub forma:

Soluţie de dodecilsulfat de cetilhexildimetil amoniu în nitrobenzen (10^{-3} mol · l^{-1})	Cărbune vegetal impregnat cu soluţia fazei 2	Electrod de oţel inoxidabil
Faza 2 (membrană)	Faza 3	Faza 4

Construcţia electrodului este arătată în figura 1.

Corpul electrodului este un tub de teflon *1* cu diametrul interior la partea inferioară de 6 mm. Soluţia *3* de dodecilsulfat de cetilhexildimetil amoniu în nitrobenzen este introdusă în electrod şi umectează bara de cărbune vegetal *2* care închide cilindrul la partea sa inferioară. Bara de cărbune joacă deopotrivă rolul de suport mecanic al fazei active, permiţînd formarea unei membrane lichid *3* şi de suport electric preluînd potenţialul electric al fazei active.

Firul de oţel inoxidabil *4* preia potenţialul electric al cărbunelui şi face contactul cu borna de legătură *5*.

Reactivi. Dodecilsulfatul de cetil-hexildimetil-amoniu a fost preparat prin precipitarea dintr-o soluţie de dodecilsulfat de sodiu cu soluţie de clorură de cetilhexildimetil-amoniu ambele de puritate p.a. (Schuchardt München). După filtrare şi spălare îndelungată cu apă distilată, precipitatul a fost uscat la temperatura camerei.

Pentru umplerea electrodului a fost preparată o soluţie 10^{-3} mol. l^{-1} de dodecilsulfat de cetilhexildimetil amoniu în nitrobenzen proaspăt purificat prin distilare.

Etalonarea electrodului. Pentru verificarea răspunsului electrodului la concentraţia de dodecilsulfat, a fost măsurat potenţialul electrodului cu membrană, în raport cu un electrod de calomel, saturat în soluţii apoase de diferite concentraţii de dodecilsulfat de sodiu. Măsurările au fost efectuate cu ajutorul unui potenţiometru RADIOMETER tip PHM 4 d, cu o precizie de $\pm$ 0,5 mV. Rezultatele obţinute sînt redate în figura 2, în care se reprezintă variaţia tensiunii electromotoare, t.e.m., a celulei (realizată cu un electrod de membrană şi un electrod saturat de calomel), în funcţie de cologaritmul concentraţiei de dodecilsulfat în soluţie, DS.

Se poate observa că, într-o gamă de concentrații în dodecilsulfat cuprinsă între $5 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot 1^{-1}$ și $5 \cdot 10^{-6}$ mol $\cdot 1^{-1}$, răspunsul electrodului studiat este liniar și are valoare de:

$$\frac{d\varepsilon}{dp[DS^-]} = 0{,}058 \ V \ \text{(la 20°C)} \qquad (8)$$

unde:

$p[DS^-] = -\log[DS^-]$

$[DS^-]$ — reprezintă concentrația anionilor dodecilsulfat în soluție.

În domeniul de concentrații 10^{-3} — $5 \cdot 10^{-5}$ mol $\cdot 1^{-1}$, dodecilsulfat potențialul de electrod se stabilizează după aproximativ 3′. Pentru soluții mai concentrate sau mai diluate decît domeniul indicat, potențialul electrodului se stabilizează mai greu, fiind necesar timpul de 10 — 30′. Potențialele măsurate sînt reproductibile cîteva zile. În cazul unei utilizări mai îndelungate, electrodul trebuie reetalonat la intervale de 3—4 zile. Este de remarcat că răspunsul electrodului se păstrează, practic, constant, chiar dacă valorile absolute ale potențialelor măsurate se schimbă în timp.

Pentru folosirea mai îndelungată, se recomandă ca, între măsurări, electrodul să fie păstrat într-un vas închis în care se află soluția de umplere a electrodului (dodecilsulfat de cetilhexildimetilamoniu $10^{-3} \cdot 1^{-1}$ în nitrobenzen).

Determinarea potențiometrică directă a anionului dodecilsulfat

1. O dată trasată curba de etalonare din figura 2, măsurarea t.e.m. a aceleiași celule electrochimice pentru o soluție de concentrație necunoscută permite determinarea acestei concentrații.

2. Răspunsul electrodului cu membrană lichidă fiind de 58 mV (la 20°C), determinările pot fi efectuate și pe baza metodei operaționale folosite la determinarea *p*H-ului cu electrodul de sticlă. Astfel, se poate scrie:

$$p^{[DS^-]}X = p^{[DS^-]}s + \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_s}{0{,}058} \qquad (9)$$

în care $p^{[DS^-]}X$ și $p^{[DS^-]}s$ sînt cologaritmii concentrației soluției de analizat, respectiv al unei soluții standard de concentrație cunoscută, iar ε_x și ε_s sînt tensiunile electromotoare ale celulei electrochimice cu electrod de membrană și electrod de referință (calomel saturat) pentru soluția X și, respectiv, pentru soluția S. Evident, calculul concentrației de DS^- în soluția de analizat cu relația (9) se poate aplica numai în domeniul de concentrații în care electrodul funcționează normal, adică între 10^{-3} și 10^{-5} mol. 1^{-1}. Determinările, pe această cale, vor fi cu atît mai precise cu cît concentrația standardului S va fi mai apropiată de concentrația soluției de analizat, întocmai ca la determinările de *p*H [14].

3. Pentru determinarea concentrației anionului dodecilsulfat cu electrodul de membrană, se poate folosi un *p*H-metru sau un *p*X-metru (potențiometre recent fabricate pentru măsurări de concentrații cu electrozi de membrană) care se etalonează în prealabil cu o soluție-standard de concentrație cunoscută. Sînt urmate, în acest caz, toate recomandările indicate la măsurările de *p*H cu electrodul de sticlă [13, 14].

Concluzii

Se realizează un electrod cu membrană lichidă formată dintr-o soluție de dodecilsulfat de cetilhexildimetil-amoniu în nitrobenzen, pe suport de cărbune vegetal. Studiul acestui electrod a dovedit o dependență nernstiană a potențialului de electrod de concentrația anionului dodecilsulfat în soluții apoase. Răspunsul electrodului este de 0,058 V de unitate de $p\,[DS^-]$, iar domeniul de concentrații, în care potențialul de electrod este reproductibil, este cuprins între $5 \cdot 10^{-3}$ și 10^{-5} mol $\cdot 1^{-1}$ în dodecilsulfat.

Electrodul poate fi confecționat cu ușurință în laborator.

Se pot efectua determinări potențiometrice directe ale concentrației de dodecilsulfat, folosind un *p*H-metru sau un *p*X-metru, urmînd toate recomandările indicate la măsurarea *p*H-ului cu electrodul de sticlă.

Electrodul realizat poate fi folosit la dozarea detergenților anionici în ape.

Bibliografie

1. Vaicum, L. M. „Biodegradabilitatea detergenților". Ed. Acad. R.S.R. București 1971.
2. Anastasiu, S., Jelescu, E., „Detergenți și alți agenți de suprafață" Ed. tehnică, București, 1968.
3. Prat, Z., Giraud, A. „La pollution des euax par les détergents", O.C.D.E. Paris, 1968.
4. Frangipani, F., „Aspetti igienico — sanitari del problema detergenti sintetici" Riv. Ital. delle Sost Grosse., **10**, 493 (1969).
5. Fischer, W., „Nachweismethoden für Detergentien, Münchner Beiträge zur Abwasser-Fischerei und Flussbiologie" **9**, Verlag R. München, 1962.
6. * * * „Ape de suprafață și ape uzate. Determinarea detergenților anionactivi", STAS nr. 7576. 1964.
7. Dima, P., „Unele aspecte privind determinarea detergenților din apele de suprafață și uzate" Lucrare de diplomă, învățămînt postuniversitar" Metode electrochimice și optice de analiză", Universitatea București, Facultatea de Chimie, 1973.
8. Moore, W., Kolbesson, R., Anal. Chem. **28**, 1956, p. 161.
9. Ionescu, T. „Analiza apelor". Ed. tehnică, București, 1968.
10. Gavach, C., Bertrand, C., Anal Chim. Acta, **50**, 1970, p. 407.
11. Gavach, C., Betrand, C., Anal. Chim. Acta, **55**, 1971, p. 385.
12. Birch, B. J. Clarke, D. E., Anal. Chim. Acta, **61**, 1972, p. 159; **67**, 1973, p. 387.
13. Luca, C., „*p*H-ul și aplicațiile lui". Ed. Tehnică, 1973.
14. Bates, R. G., „Determination of *p*H. Theory and Practice", John Wiley and Sons, Inc. New-York, 1964.

▲ ▲ ▲

Fr. Albert şi Eva Butuceanu

TITRAREA CONDUCTOMETRICĂ A NAFTILAMINELOR

Metodele folosite pentru titrarea conductometrică a aminelor aromatice se bazează, în majoritatea lor, pe reacţii de neutralizare şi, mai puţin, pe precipitarea lor cu săruri.

Gaslini şi Nahum [1] folosesc acidul tricloracetic şi acidul benzensulfonic ca reactiv pentru titrarea bazelor foarte slabe.

Kamienski şi Waligora [2] titrează amestecuri de amine cu acid tricloracetic, iar Skodin şi Saoonicia [3] cu acid percloric. Alţi autori determină aminele cu acid clorhidric [4—5] sau cu acid tungstosalicilic [7—8]. Chromniak [9] şi Khurdyakova [10] determină simultan acidul clorhidric şi aminele (clorhidraţi) prin titrare cu hidroxid de sodiu. Pentru determinarea unui amestec de eteri şi amine terţiare s-a efectuat o titrare conductometrică [11].

Titrarea conductometrică în înaltă frecvenţă a fost folosită la determinarea polietilenpoliamidelor [12] şi la titrarea bazelor organice cu acid percloric în mediu de acid acetic [15].

Într-o lucrare anterioară [16] s-a prezentat determinarea anilinei prin titrare conductometrică cu soluţiile sulfaţilor ionilor bivalenţi ai unor metale de tranziţie.

În prezenta lucrare s-a efectuat titrarea conductometrică a α - şi β - naftilaminei cu sulfaţii de Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} şi cu azotatul de Hg^{+2}.

Titrările au fost efectuate la o frecvenţă de 1000 Hz, folosind ca instrument de nul o punte tip R.F.T.

Pentru determinare, s-au folosit soluţii ale naftilaminelor în apă-etanol, acidulate cu acid clorhidric, în vederea dizolvării totale a probelor. Concentraţia naftilaminelor a variat în limitele $5 \cdot 10^{-2} — 10^{-4}$ mol/l, în timp ce concentraţiile sărurilor de metale tranziţionale utilizate la titrare au fost cuprinse între $5 \cdot 10^{-1}$ şi 10^{-3} mol/l.

Titrările aminelor au fost efectuate în paralel cu probe-martor.

Pentru concentraţiile maxime cu care s-a lucrat ($5 \cdot 10^{-2}$ mol/l), amine titrate cu săruri cu concentraţia $5 \cdot 10^{-1}$ mol/l, trebuie remarcat faptul că, spre deosebire de titrarea anilinei cu aceiaşi reactivi, în cazul naftilaminelor, aspectul curbelor este foarte diferit de la un cation la altul. Aceste diferenţe sînt mai accentuate pentru izomerul β decît pentru izomerul α; de asemenea, există diferenţe mult mai mari între curbele de titrare şi curbele probelor-martor.

Titrarea cu sulfat de cadmiu, pentru β-naftilamină, prezintă un palier pînă la punctul de echivalenţă, după care rezistenţa scade continuu. Dimpotrivă, curba pentru α-naftilamină prezintă o scădere lentă şi continuă, nepermiţînd obţinerea unui punct de echivalenţă. Această comportare diferită este subliniată şi prin faptul că în timpul titrării precipită numai β-naftilamina (fig. 1).

În cazul titrării β-naftilaminei cu sulfat de zinc, se obţine un punct de echivalenţă. Cu acelaşi reactiv, α-naftilamina nu formează precipitat (fig. 2).

Combinaţiile complexe ale β—naftilaminei cu sulfaţii de cadmiu şi de zinc au fost obţinute şi analizate într-o lucrare anterioară [17]. Punctele de echivalenţă obţinute din curbele de titrare conductometrică corespund raportului de combinare amină: sare, determinat în lucrarea citată.

Sulfatul de cupru precipită ambele amine. Curbele de titrare prezintă modificări de pantă pentru ambii izomeri, α şi β, permiţînd obţinerea a două puncte

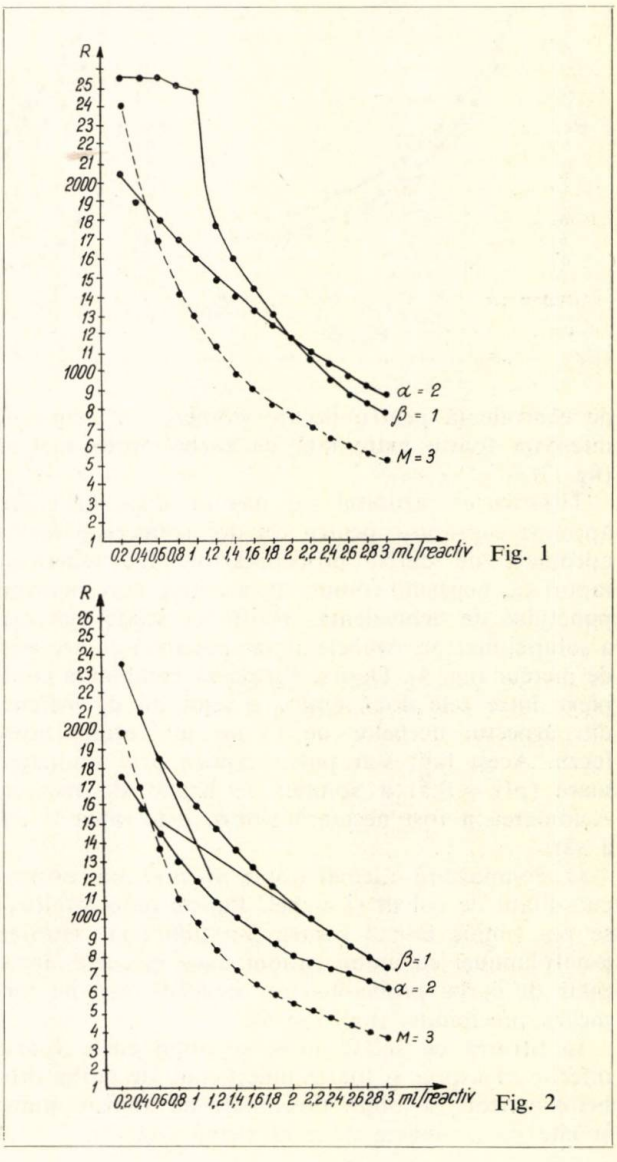


Fig. 1

Fig. 2

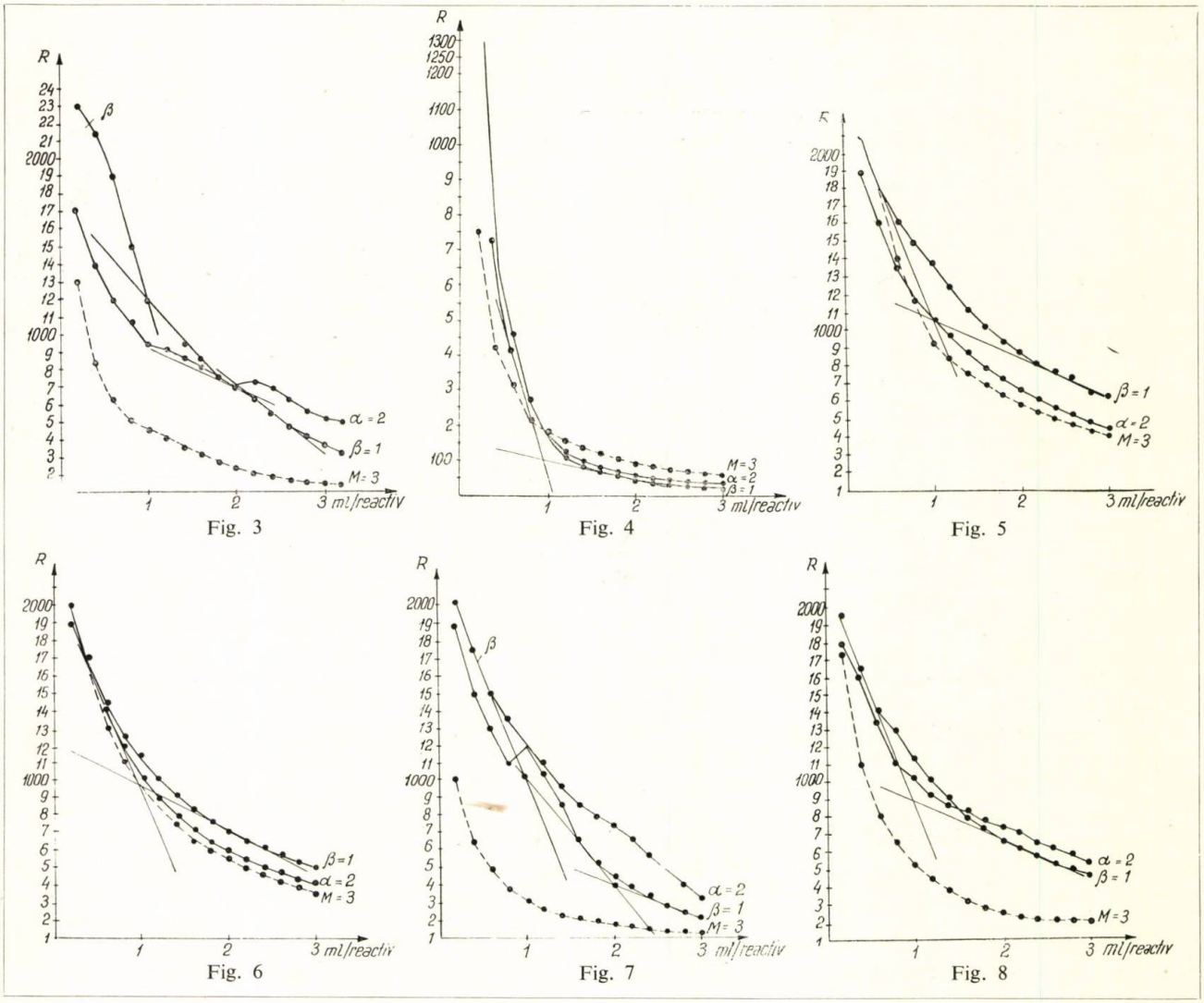


Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

de echivalență pentru fiecare izomer. De remarcat diferența foarte mare față de curba probei-martor (fig. 3).

Titrarea cu azotatul de mercur duce la curbe aproape suprapuse pentru cei doi izomeri și foarte apropiate de curba probei-martor. De remarcat, faptul că, depășind volumul de reactivi, corespunzînd punctului de echivalență, rezistența scade sub cea a soluției-martor. Ambele amine precipită cu azotatul de mercur (fig. 4). Deși se formează combinații complexe între cele două amine și azotatul de mercur, din aspectul curbelor de titrare nu rezultă acest lucru. Acest fapt s-ar putea explica prin aciditatea mare (pH = 0,5) a soluției de azotat de mercur. Acidularea a fost necesară pentru dizolvarea totală a sării.

O comportare asemănătoare o prezintă titrarea cu sulfații de cobalt și nichel. Puncte de echivalență se pot obține numai pentru β-naftilamină. Titrarea α-naftilaminei cu ambii cationi duce la curbe apropiate de curba probei-martor; α-naftilamina nu formează precipitate. (fig. 5 și 6).

În titrarea cu sulfat feros, se obțin curbe foarte diferite ca aspect și foarte îndepărtate de curba probelor-martor. Se obțin precipitate cu ambele amine și cîte două puncte de echivalență (fig. 7).

Sulfatul de mangan precipită numai β-naftilamina pentru care se obține un punct de echivalență (fig. 8).

În absența acidului clorhidric ionii Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} și Fe^{2+} nu precipită nici unul dintre izomerii naftilaminei. Combinațiile complexe cu sulfații de cadmiu, zinc, cupru și azotatul mercuric au fost obținute și prezentate într-o altă lucrare [18].

În cazul concentrațiilor medii, de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l amină, titrate cu săruri de concentrație $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l, la titrarea β-naftilaminei, toți cationii studiați, cu excepția mercurului, prezintă modificări bruște de pantă la punctul de echivalență. În cazul α-naftilaminei pentru toți cationii, curbele obținute au un aspect monoton; de asemenea, α-naftilamina nu formează precipitate, spre deosebire de β-naftilamina.

Pentru concentrația de 10^{-3} mol/l amină, nu se mai formează precipitate pentru nici unul dintre izomeri, iar curbele de titrare devin asemănătoare cu cele obținute la titrarea anilinei.

În concluzie, β-naftilamina poate fi determinată cantitativ prin titrarea conductometrică cu sulfații ionilor Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, chiar în prezența α-naftilaminei. Cu sulfații de Fe^{2+}, Cu^{2+} și cu Hg $Hg(NO_3)_2$ cele două amine pot fi dozate numai separat.

β-Naftilamina poate fi dozată în aceste condiții pînă la o concentrație de $5 \cdot 10^{-3}$ moli/l, pe cînd α-naftilamina pînă la concentrație de $5 \cdot 10^{-2}$ moli/l.

Punctul de echivalență mai poate fi determinat cu ajutorul relației stabilite în literatura de specialitate [19].

$$V = \frac{(V_2 - V_1)(R_3V_4 - R_4V_3) - (V_4 - V_3)(R_1V_2 - R_2V_1)}{(V_4 - V_3)(R_2 - R_1) - (V_2 - V_1)(R_4 - R_3)}$$

unde V reprezintă volumul de reactiv corespunzător punctului de echivalență, iar $V_1 - V_4$ și $R_1 - R_4$, volumele, respectiv rezistențele, corespunzătoare celor două brațe ale curbei care se intersectează.

Bibliografie

1. Gaslini și Nahum, Z., Anal. Chem., **8**, 1960, p. 1 027.
2. Kamienski, B. și Waligore, B., Bull. Acad. Pol. Sci. Chim., **16**, 1968, p. 501.
3. Skodin, A. și Saoonicia, L., J. Anal. Him., **17**, 1962, p. 540.
4. Wisnewski, W. și Piatscka, H., Acta Polon. Pharm., **25**, nr. 2, 1968, p. 165.
5. Wisnewski, W. și Piatscka, H., Farmacya Po., **23**, nr. 3, 1967, p. 211.
6. Tsaplina, L. A., Ref. Zhur. Khim., 8., Abstr. **8** D 1962, p. 218.
7. Blogojevici, S., Acta Pharm. Yugosl., **17**, nr. 2, 1967, p. 123.
8. Blogojevici, S., Acta Pharm. Yugosl., **17**, nr. 2, 1967, p. 117.
9. Chrommniak, E., Chemia Analit, **12**, 1967, p. 5.
10. Khurdyakowa, T. și Vagonova, J., Prikl. Himia., **2**, 1965, p. 417.
11. Steinpres, A. și Corokin, M., Zavod. Lab., **7**, 1967, p. 804.
12. Raher, H., Scienția Pharm., **36**, 1968, p. 1.
13. Raher, H., Scienția Pharm. **35**, nr. 4, 1967, p. 297.
14. Krylova, L. și Baibaeva, S. Zh., Analit. Khim. **21**, nr. 3, 1966, p. 381.
15. Consciller, Y. și Courteaux, Y., Anal. Acta., **18**, 1958, p. 166.
16. Albert, Fr. și Butuceanu, E.
17. Albert, Fr., Cupfer, M., și Butuceanu, E., Rev. Roum. Chim., **9**, 1964, p. 12.
18. Albert, Fr., Cupfer, M. și Butuceanu, E., Rev. Roum Chim., **13**, 1968, p. 7.
19. Albert, Fr. și Butuceanu, E. Bul. Conf. Nat. Chim. Anal. **1**, 1971.

Maria Mavrodin-Tărăbîc, Ioana Onaca și I. Solacolu

Metode moderne pentru controlul poluării aerului.
I. Determinarea oxizilor de azot

Studiile privind poluarea mediului înconjurător au pus în evidență importanța oxizilor de azot, rezultați la arderea combustibililor fosili la formarea „ceții brune" observate frecvent deasupra aglomerațiilor industriale și urbanistice, precum și efectele fiziologice nocive ale acestora. În general, se iau în considerare ca factori poluanți oxidul și bioxidul de azot, suboxidul de azot neavînd efecte nocive la concentrații scăzute; de asemenea, tetraoxidul de azot (polimer al bioxidului de azot) se formează numai la lichefierea acestuia și, în condiții obișnuite, cantitatea formată în atmosferă este neglijabilă.

Concentrația oxidului de azot format în timpul unui proces de ardere depinde de temperatura flăcării, de durata combustiei și de cantitatea de aer în exces. În condițiile obișnuite de răcire rapidă, viteza sa de descompunere fiind prea mică, oxidul de azot nu disociază în componenți și părăsește instalația împreună cu celelalte gaze de ardere. Astfel, în gazele de eșapament, la combustie completă și la turație maximă, concentrația oxizilor de azot poate atinge 4000 p.p.m. [1] (tabela 1), aproape exclusiv sub formă de oxid de azot.

Bioxidul de azot începe să se formeze prin reacția cu excesul de oxigen din atmosferă, viteza de reacție scăzînd pe măsură ce concentrația în oxid de azot descrește; se consideră că, concentrații scăzute de oxid de azot sînt stabile în atmosferă timp îndelungat. Studii recente au arătat că viteza de conversie a NO la NO_2 este influențată de radiația ultravioletă

Tabela 1

COMPOZIȚIA UNOR GAZE DE EȘAPAMENT [1]

Compus	Regimul de funcționare al autovehiculului		
	în gol	în sacîrnă	
		turație redusă	turație maximă
Oxizi de azot, ppm	0—50	1000	4000
CO_2, % vol	6,5—8	7—11	12—13
H_2O, % vol	7—10	9—11	10—11
O_2, % vol	1—1,5	0,5—2	0,1—0,4
CO, % vol	3—10	3—8	1—5
H_2, % vol	0,5—4	0,2—1	0,1—0,2
Hidrocarburi, p.p.m.	300—8000	200—500	100—300

și de prezența unor radicali liberi, care catalizează această reacție [2]. În general, oxizii de azot NO și NO_2 se iau în considerare sub formă de NO_x, deoarece în condiții obișnuite are loc conversia lor reciprocă. Raportul dintre NO și NO_2 depinde de acțiunea luminii solare, de cantitatea de oxigen și de prezența altor agenți oxidanți sau reducători.

Întrucît bioxidul de azot are o acțiune iritantă în concentrații de numai 20 p.p.m. asupra ochilor și de numai 150 p.p.m. asupra sistemului respirator, este evidentă importanța controlului proceselor de ardere și a stabilirii unor metode deosebit de sensibile pentru determinarea oxizilor de azot din atmosferă.

Dată fiind dificultatea determinării exacte a unor concentrații reduse de oxizi de azot, în ultimii ani au fost încercate tehnici variate (spectrometrie de masă, spectroscopie, chemiluminiscență, cromatografie de gaze), precum și diferite metode chimice și electrochimice.

În cele ce urmează se vor prezenta principalele metode și tehnici utilizate pentru determinarea oxizilor de azot din atmosferă.

Determinări spectrofotometrice

Determinarea spectrofotometrică directă

Determinarea spectrofotometrică directă a oxizilor de azot se utilizează în cazul măsurării unor concentrații ridicate [1]. Schema de principiu a instalației este prezentată în figura 1.

Se măsoară extincția în domeniul 350 — 450 nm, domeniu în care nu interferă celelalte gaze (bioxid de sulf, halogeni etc).

Întrucît NO_x care rezultă, spre exemplu, din gazele de eșapament este format în cea mai mare parte din NO care nu absoarbe, pentru determinare este necesară oxidarea prealabilă a acestuia cu ozon, permanganat etc., după îndepărtarea apei, amestecare cu oxigen și comprimare.

Determinarea spectrofotometrică după oxidare cu ozon

S i n g h și colab. [3] au stabilit o metodă rapidă și continuă pentru determinarea spectrofotometrică a oxizilor de azot (la 390 nm), după oxidarea NO la NO_2 cu ozon. Metoda este o variantă a metodei lui N i c k s i c [4] și domeniul său de aplicare este 100 — 5000 p.p.m.NO_x.

Pentru conversia NO la NO_2, tehnica de oxidare cu oxigen la presiune ridicată nu este recomandabilă, întrucît au loc pierderi însemnate de oxid de azot. Rezultate bune s-au obținut utilizîndu-se ozon [5]. Reacția:

$$NO_2 + O_3 \overset{k_1}{\rightleftarrows} NO_2 + O_2 \qquad (1)$$

este rapidă, $k_1 = 8.10^{11} \exp(-2500/RT)\ cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Chiar la temperatura camerei și la concentrații scăzute de oxid de azot, are loc conversia completă în cîteva fracțiuni de secundă. Dezavantajul metodei constă în oxidarea parțială a bioxidului format la pentaoxid de azot, în special în condițiile unui exces de ozon:

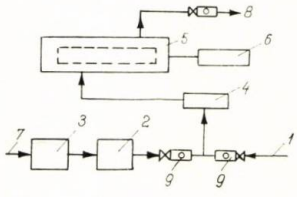


Fig. 1. Instalație pentru determinarea spectrofotometrică directă a oxizilor de azot:

1 — intrare oxigen sau aer, *2* — filtru, *3* — separator de apă, *4* — cameră de oxidare, *5* — spectrofotometru, *6* — înregistrator, *7* — intrare gaze (probă), *8* — ieșire gaze, *9* — debitmetre.

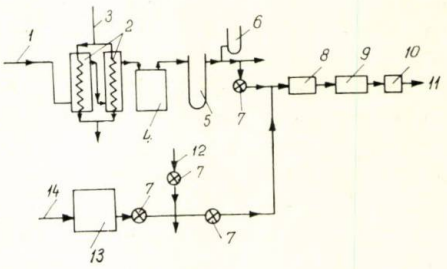


Fig. 2. Instalație pentru determinarea spectrofotometrică a oxizilor de azot după oxidare cu ozon:

1 — intrare gaz (probă), *2* — condensatoare, *3* — intrare apă de răcire, *4* — răcitor, *5* — coloană Drierit, *6* — manometru, *7* — debitmetru, *8* — cameră de încălzire, *9* — spectrofotometru, *10* — pompă de vid, *11* — ieșire gaz, *12* — intrare azot, *13* — ozonator, *14* — intrare oxigen.

$$2\ NO_2 + O_3 \rightleftarrows N_2O_5 + O_5 \qquad (2)$$

A fost propus următorul mecanism de reacție:

$$NO_2 + O_3 \overset{k_3}{\rightleftarrows} NO_3 + O_2 \qquad (3)$$

$$NO_3 + NO_2 \overset{k_4}{\rightleftarrows} N_2O_5 \qquad (4)$$

și s-a stabilit că reacția (3) este determinată de viteză, $k_3 = 5{,}9 \cdot 10^{12} \exp(-7000/RT)\ cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Cu toate că această reacție este lentă în comparație cu reacția (1), totuși, în sistem se formează o cantitate oarecare de pentaoxid de azot, ceea ce duce la erori, întrucît fotometrul este sensibil numai la bioxid de azot. Acest inconvenient poate fi eliminat prin încălzirea probei de gaz după ozonizare (înainte de spectrofotometrare):

$$2\ N_2O_5 \overset{k_5}{\rightleftarrows} 4\ NO_2 + O_2 \qquad (5)$$

reacție lentă în comparație cu etapa de oxidare, $k_5 = 2 \cdot 10^{13} \exp(-24700/RT)\ cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Încălzirea are loc la 150°C, iar instalația utilizată de S i n g h și colab. [3] este prezentată în figura 2.

În determinări, pot apărea erori, în cazul prezenței hidrocarburilor, care reacționează cu bioxidul de azot în condițiile metodei, de unde necesitatea îndepărtării lor prealabile din proba de gaz.

Determinarea oxidului de azot prin spectroscopie IR

Au fost realizate sisteme continue pentru determinarea oxidului de azot din gazele de eșapament [6], cu o bună precizie în domeniul 2000 — 3000 p.p.m. precum și sisteme pentru determinarea concentrațiilor mici de ordinul a 50 p.p.m. În cazul concentrațiilor mici în oxid de azot, determinările sînt afectate de prezența altor constituenți din proba de gaz [10].

Oxidul de azot prezintă benzi puternice de absorbție în domeniul 5,1 — 5,7 μm; vaporii de apă prezintă, de asemenea, benzi de absorbție în domeniul 5,0 — 7,7 μm, de intensitate mai mică. În condițiile în care concentrația vaporilor de apă este mai mare decît cea a oxizilor de azot, apar interferențe, ceea ce face necesară eliminarea prealabilă a vaporilor de apă din proba de analizat (cei mai eficienți agenți

de uscare s-au dovedit zăpada carbonică și sulfatul de calciu [6], care permit uscarea probelor de gaz fără pierderi semnificative de oxid de azot).

În afară de vaporii de apă, interferențe apar și datorită prezenței în gazele de ardere a oxidului și a bioxidului de carbon. Erorile înregistrate, în cazul prezenței bioxidului de carbon, ating 10%, dar pot fi eliminate prin utilizarea unor factori de corecție ușor de stabilit; datorită cantității reduse (sub 1%) de oxid de carbon în gazele de ardere, influența sa este neglijabilă.

Conversia continuă a NO la NO_2 duce la o pierdere de NO dozabil, deci, la obținerea unor rezultate mai mici, făcînd precizia metodei dependente de sistemul de preluare a probelor de gaz.

S-a încercat eliminarea interferențelor datorate vaporilor de apă și bioxidului de carbon prin utilizarea ca sursă de energie a radiației 5,497 μm a laserului de iod [7] (diminuarea intensității liniei laserului, cînd trece prin proba de gaz, este o măsură a concentrației oxidului de azot). Sensibilitatea metodei atinge 1 p.p.m., datorită reducerii interferențelor arătate.

Întrucît, pentru determinarea oxizilor de azot, aplicarea spectrometriei de masă [8] este limitată datorită complexității aparaturii și dificultății de interpretare a sistemelor de temperatură înaltă, în care sînt prezente mai multe specii cu același număr de masă ca și oxidul de azot, iar spectroscopia în vizibil poate fi aplicată la determinarea oxidului de azot numai după oxidarea prealabilă a acestuia și, este evident, că o oxidare cu randament ridicat este dificil de menținut în sistem continuu [3], spectroscopia în IR poate fi considerată tehnica cea mai convenabilă pentru determinarea continuă a oxidului de azot.

Determinarea prin chemiluminiscență omogenă

Recent, oxizii de azot au fost determinați prin chemiluminiscență: NO prin măsurarea intensității luminii emise la reacția dintre oxidul de azot și ozon în fază gazoasă iar NO_x la reacția cu atomii de oxigen [10, 11]. Ambele reacții necesită concentrații ridicate de ozon sau, respectiv, de atomi de oxigen (reactanți secundari). Sensibilitatea pentru un anumit poluant (NO, NO_2) se realizează prin alegerea reactantului secundar și a filtrului de lumină, ceea ce elimină interferențele posibile.

Reacțiile care au loc sînt:

$$NO + O_3 \rightleftarrows NO_2^* + O_2 \quad (6)$$

$$NO_2^* \rightleftarrows NO_2 + h\nu \quad (7)$$

$$NO_2 + (O) \rightleftarrows NO + O_2 \quad (8)$$

$$NO + (O) \rightleftarrows NO_2^* \quad (9)$$

$$NO_2^* \rightleftarrows NO_2 + h\nu \quad (10)$$

Schema de principiu a instalației utilizate este prezentată în figura 3.

Sensibilitatea metodei de determinare a NO cu ozon este maximă la lungimi de undă mai mari de 600 nm și permite dozarea precisă pînă la concentrații de 4 p.p.m. Alți poluanți (NO_2, CO_2. CO, C_2H_4, NH_3, SO_2), în concentrațiile întîlnite în aer, nu interferă.

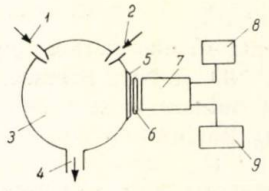


Fig. 3. Instalație pentru determinarea oxizilor de azot prin chemiluminiscență:

1 — intrare aer (probă), *2* — intrare reactiv secundar, *3* — vas de reacție, *4* — spre pompa de vid, *5* — fantă, *6* — filtru de lumină, *7* — fototub, *8* — generator de putere, *9* — înregistrator.

Sensibilitatea metodei de determinare a NO_x cu oxigen este maximă la lungimi de undă pînă la 387,5 nm, domeniu în care pot apărea interferențe datorită reacțiilor care au loc între oxigenul atomic și oxidul de carbon, bioxidul de sulf etc.

Concentrația bioxidului de azot din aer poate fi determinată și indirect, prin măsurarea concentrației de echilibru a ozonului — produs în reacția de fotoliză a bioxidului de azot — în condițiile unei iradieri continue cu radiații ultraviolete, printr-o tehnică de chemiluminiscență care folosește ca emițător de lumină Rodamina B [12]. Reacția este specifică, ceea ce elimină interferențele altor poluanți la concentrațiile obișnuite din aer. Menținînd constanți parametrii care determină concentrația de echilibru a ozonului (lungimea de undă, intensitatea luminii și temperatura), concentrațiile de bioxid de azot din aer pot fi determinate cu mare acuratețe pînă la 4 p.p.m.

La lungimi de undă mai mici de 400 p.p.m., are loc fotoliza bioxidului de azot

$$NO_2 + h\nu \rightleftarrows NO + (O) \quad (11)$$

La lungimi de undă mai mici de 370 nm, reacția este rapidă, la lungimi de undă cuprinse între 370 și 420 nm, reacția devine mai lentă iar la lungimi de undă mai mari de 420 nm, fotoliza bioxidului de azot nu are loc [12].

Reacția dintre atomii de oxigen formați și bioxidul de azot:

$$O + NO_2 + M \rightleftarrows NO + O_2 + M \quad (12)$$

nu are loc, deoarece atomii de oxigen reacționează imediat cu oxigenul prezent în exces, cu formare de ozon:

$$O + O_2 + M \rightleftarrows O_3 + M \quad (13)$$

Oxidul de azot format în reacția de fotoliză a bioxidului de azot (11) reacționează foarte repede cu ozonul:

$$NO + O_3 \rightleftarrows NO_2 + O_2 \quad (14)$$

Reacțiile de formare ale acidului azotic:

$$NO_2 + O_3 \rightleftarrows NO_3 + O_2 \quad (15)$$

$$NO_3 + NO_2 + M \rightleftarrows N_2O_5 + M \quad (16)$$

$$N_2O_5 + H_2O \rightleftarrows 2\ HNO_3 \quad (17)$$

pot fi neglijate, întrucît viteza lor este de aproximativ 100 de ori mică.

Într-un timp relativ scurt, se atinge echilibrul:

$$NO_2 + O_2 + h\nu \rightleftarrows NO + O_3 \qquad (18)$$

și din considerente stoichiometrice, $[O_3] = [NO]$.

Determinarea NO și NO_2 necesită două analize separate: o determinare pentru NO și o determinare pentru NO_x. Bioxidul de azot se calculează prin diferență.

Pentru determinarea NO, NO_2 este îndepărtat în prealabil cu trietanolamină. Oxidarea NO, la NO_2 se realizează cu piroluzită și sulfat acid de potasiu.

Metoda prezintă o precizie bună într-un domeniu relativ larg, între cîteva și cîteva sute de p.p.m.

Determinarea prin cromatografie de gaze

Marea afinitate a bioxidului de azot pentru electroni a permis determinarea concentrației sale prin cromatografie de gaze. Morrison și colab. [13] au stabilit o metodă pentru determinarea concentrațiilor mici de oxizi de azot (pînă la 2 p.p.m.), utilizînd un detector de ionizare. Alți cercetători au utilizat un termoconductor și o mare varietate de coloane de absorbție, necesare pentru separarea și absorbția ireversibilă a altor poluanți din aer. Bethea și Meador [14] au publicat un studiu amănunțit al coloanelor utilizate pentru absorbția diferiților poluanți.

Cu toate că metodele cromatografice prezintă o serie de avantaje legate de simplitate și rapiditate, totuși, utilizarea lor este limitată, datorită dificultății eliminării complete a interferențelor posibile datorate altor poluanți din aer [15].

Determinări electrochimice

Determinarea electrochimică cu electrod specific pentru ionul nitric

Metoda presupune, într-o primă etapă, oxidarea NO_x cu ajutorul unui oxidant puternic, de exemplu ozon, urmată de absorbția și de hidroliza produșilor acestei reacții (N_2O_5 și N_2O_4) [16]:

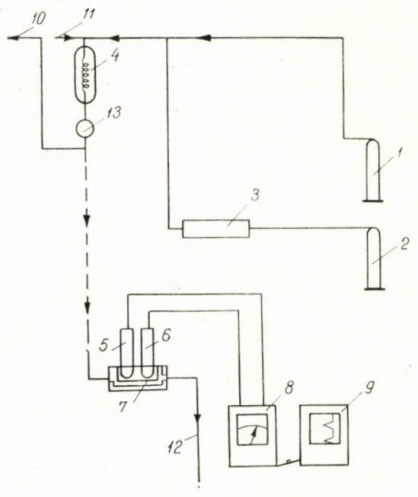


Fig. 4. Instalație pentru determinarea oxizilor de azot cu electrod specific pentru ionul NO_3^-:

1 — rezervor pentru NO sau NO_2 și N_2, *2* — rezervor pentru aer, *3* — generator de ozon, *4* — coloană de absorbție, *5* — electrod specific pentru NO_3^-, *6* — electrod de referință, *7* — celulă, *8* — *p*H metru, *9* — înregistrator, *10* — ieșire gaz, *11* — intrare reactiv *12* — ieșire gaz, *13* — separator.

$$NO + O_3 \rightleftarrows NO_2 + O_2 \qquad (19)$$

$$2\ NO_2 + O_3 \rightleftarrows N_2O_5 + O_2 \qquad (20)$$

$$N_2O_5 + H_2O \rightleftarrows 2\ HNO_3 \qquad (21)$$

$$3\ N_2O_4 + 2\ H_2O \rightleftarrows 4\ NO_3^- + 4\ H_3^+ + 2\ NO \qquad (22)$$

Reacțiile (19) și (20) sînt rapide și au loc în fază gazoasă. Hidroliza N_2O_5 duce la formarea ionului nitric (21), ca și hidroliza N_2O_4 rezultat din NO_2 neoxidat (22).

Determinarea cantitativă a oxizilor de azot se realizează cu ajutorul unui electrod selectiv pentru ionul nitric.

Metoda este exactă într-un domeniu larg de *p*H și de temperatură, iar ceilalți anioni prezenți nu interferă.

Instalația utilizată este prezentată în figura 4.

Detectorul este sensibil de la 150 p.p.m. NO_x. În scopul determinării unor conținuturi mai mici de oxizi de azot, s-a folosit pentru absorbție o soluție 10^{-4} M de azotat de sodiu acidulată cu acid azotic, pentru a ajunge la o concentrație de NO_3^- la care electrodul este sensibil (electrodul nu este sensibil la concentrații în NO_3^- mai mici de 10^{-5} M) [16].

Determinarea cu ajutorul senzorilor electrochimici

Principiul metodei constă în măsurarea curentului produs la electrooxidarea sau la electroreducerea oxizilor de azot difuzați printr-o membrană protectoare semipermeabilă, care acoperă electrozii și electrolitul. În cazul bioxidului de azot, reducerea are loc într-un electrolit apos acid, la un potențial mult mai ridicat decît cel necesar în cazul bioxidului de sulf, de unde și selectivitatea deosebită a metodei (ceilalți poluanți nu sînt suficient de electroactivi pentru a fi luați în considerare).

Chand și Cunningham [17] au utilizat, pentru determinarea oxizilor de azot, electroliți organici fierbinți, în scopul rezolvării problemei inerției electrochimice a oxizilor de azot la temperatura obișnuită.

Determinarea bioxidului de azot prin metoda coulometrică

Pentru determinarea continuă a unor concentrații reduse de oxizi de azot (sub 10 p.p.m.), care apar frecvent în sisteme de combustie, s-a încercat utilizarea tehnicii coulometrice, caracterizată prin sensibilitate și rapiditate [6, 18]. Sensorul instalației constă din doi electrozi de platină, peste care trece o soluție tampon de iodură de potasiu; un potențial slab aplicat la electrozi produce imediat polarizarea acestora. În cazul trecerii prin soluție a unei cantități mici de bioxid de azot, se produce depolarizarea electrozilor și curentul electric produs este proporțional cu concentrația în oxizi de azot.

Sensibilitatea metodei este funcție de compoziția și de viteza de curgere a soluției de iodură de potasiu, precum și de viteza de curgere a curentului de gaz de analizat [6].

O sensibilitate foarte ridicată se obține utilizînd o soluție tampon de fosfat disodic, care conține iodură și bromură de potasiu, cu adaos de monoetilenglicol ca agent tensioactiv. Domeniul de sensibilitate depinde de concentrația în iodură de potasiu (1% pentru concentrații de 10 p.p.m. — 0,05% pentru concentrații de 110 p.p.m.).

Pentru determinarea concentrațiilor mai mari de bioxid de azot (pînă la 700 p.p.m.), s-a utilizat o soluție care conține bromură de potasiu (5 — 10%) și acid citric.

În cazul utilizării unei soluții pe bază de iodură de potasiu, vaporii de apă prezenți în proba de gaz interferă slab, ceea ce nu face necesară îndepărtarea lor prealabilă. Oxidul de azot are o comportare asemănătoare. Precizia determinărilor este îmbunătățită prin utilizarea unor diagrame de calibrare obținute în prezența acestor gaze.

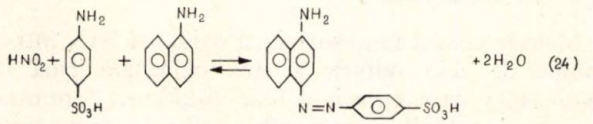
Determinări colorimetrice

Determinarea spectrofotometrică cu reactiv de tip Griess — Illosvay

Principiul metodei constă în absorbția bioxidului de azot, formarea unui compus de diazoniu între nitrit și o amină aromatică și cuplarea acestui compus cu o a doua amină aromatică, cu formarea unui azoderivat, a cărui concentrație se determină spectrofotometric.

Reactivul clasic Griess este un amestec de acid sulfanilic și α—naftilamină în acid acetic. (Reacțiile (23) și (24)).

$$2\,NO_2 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + HNO_2 \qquad (23)$$



Azoderivatul, de culoare roz, prezintă un maxim de absorbție la 530 nm. Absorbția soluției se compară cu o curbă standard trasată pentru concentrații cunoscute de azotit de sodiu (raportul NO_2:NO_2^- este 2:1).

Determinarea conținutului total de oxizi de azot (NO_x = NO + NO_2) are loc după oxidarea prealabilă a NO la NO_2 cu permanganat de potasiu și acid sulfuric, cu anhidridă cromică sau cu ozon. Dacă, în paralel, s-a determinat conținutul în NO_2, NO se calculează prin diferență.

Dezavantajul principal al metodei constă în absorbția incompletă a bioxidului de azot în reactivul de tip Griess (mediu acid).

O modificare importantă a metodei a fost adusă de Saltzman [19, 20], care a utilizat, ca reactiv de cuplare, clorhidrat de N (1-naftil)-etilendiamină în loc de α-naftilamină. Azoderivatul format prezintă un maxim de absorbție la 550 nm.

Precizia determinării oxizilor de azot depinde de:
— randamentul reacției de oxidare a NO la NO_2;
— randamentul absorbției NO_2 în soluție;
— descompunerea acidului nitros format în acid nitric și mono-oxid de azot;
— reacții secundare la formarea azoderivatului.

În scopul oxidării complete a NO la NO_2, s-au încercat o serie de oxidanți atît în soluție, cît și în stare uscată. Oxidarea cu soluție sulfurică de permanganat de potasiu, cu toate că permite realizarea unei conversii ridicate (peste 80%), prezintă o serie de inconveniente legate de oxidarea puternică a monooxidului de azot la acid azotic, datorită diferenței mari dintre potențialele redox Mn^{7+}/Mn^{2+} (—1,7 V) și NO/NO_2 (—0,98 V). Acidul azotic va fi reținut în mod evident, de soluția oxidantă de permanganat de potasiu și cercetările au arătat că aceste pierderi de oxizi de azot sînt cuprinse între 10 și 60%, în funcție de condițiile de lucru. Pe de altă parte, pentru realizarea unei conversii ridicate a NO la NO_2 este necesar un exces de oxidant. În scopul limitării pierderilor de oxizi de azot în această fază a determinării, s-a încercat utilizarea ca oxidant a unei soluții de permanganat de calciu 5% în acid percloric 2%, pe suport solid (vată de sticlă); pierderile au fost de numai 10%, dar randamentul de conversie a scăzut de la 90 la 80%. Un dezavantaj al acestei variante a metodei constă în degradarea rapidă a oxidantului depus pe suport uscat (stabilitate mai mică de 24 ore).

Rezultate mai bune s-au obținut prin utilizarea permanganatului de argint, dar prețul de cost, greutatea de preparare și stabilitatea redusă limitează utilizarea acestui oxidant. De asemenea, oxidarea NO la NO_2 pe suport uscat impregnat cu o soluție sulfurică de bicromat de sodiu, după tehnica propusă de Ripley [21] nu a dus la oxidarea satisfăcătoare a NO în cazul concentrațiilor mari (10 — 100 p.p.m.), iar în cazul concentrațiilor reduse (de ordinul a 1 p.p.m.), durata de utilizare a acestui tip de oxidant nu este satisfăcătoare.

Cele mai bune rezultate s-au obținut prin utilizarea anhidridei cromice în stare solidă. Randamentul conversiei NO la NO_2 este mai mare de 95% și nu au loc pierderi semnificative de oxizi de azot prin retenție în masa oxidantului. O deosebită importanță în acest caz o prezintă umiditatea probei de gaz: absența totală a vaporilor de apă duce la scăderea rapidă a puterii oxidante a anhidridei cromice; pe de altă parte, condensarea apei la nivelul oxidantului duce la pierderi prin retenția oxizilor de azot. Acest inconvenient a fost eliminat prin menținerea anhidridei cromice la temperatura de 80°C.

Pierderile datorită descompunerii acidului azotos:

$$3\,HNO_2 \rightleftarrows H_2O + 2\,NO + HNO_3 \qquad (25)$$

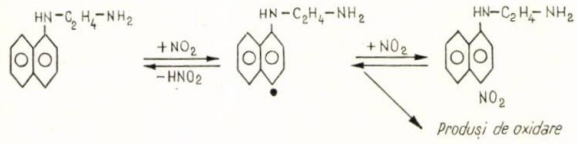
au fost evaluate la 14%. Huygen a arătat că se mai pierde încă aproximativ 2,4% acid azotos în reacția cu soluția de clorhidrat de N(1-naftil)-etilendiamină. [22] Pierderile cresc cu mărirea concentrației în amină a reactivului și cu scăderea concentrației în oxizi de azot a gazului de analizat.

Toate aceste pierderi au fost evaluate de Saltzman [19], care a stabilit un factor de conversie egal cu 0,72, pentru concentrații ale oxizilor de azot în probă, cuprinse între 6 și 100 p.p.pm. (factor Saltzman). Stabilirea valorii acestui factor de conversie a făcut obiectul multor lucrări, dintre care se menționează cele publicate de Stratman și Buck [23] (0,98 pentru concentrații mai mici de

5 p.p.m.), Nash [24] (0,70), Scaringeli [25] şi altele [26—30].

S-a stabilit că valoarea acestui factor depinde de concentraţia în oxizi de azot a probei de gaz şi de concentraţia în amină a reactivului utilizat. Astfel, în cazul utilizării unui reactiv de tip Griess cu 50 mg/l clorhidrat de N (1-naftil)-etilendiamină, valoarea factorului scade de la 0,90, pentru concentraţii de 6 p.p.m. NO_2, pînă la 0,48, pentru concentraţii de 400 p.p.m. Aceste valori mai mici pot fi explicate prin: hidroliza NO_2, la concentraţii mari, cu formare de NO_3^- şi NO_2^-, polimerizarea NO_2 şi comportarea diferită a reactivului de tip Griess faţă de NO_2 şi N_2O_4, precum şi prin apariţia unor reacţii parazite (formarea de NO şi reacţii de nitrare şi de oxidare a aminelor aromatice, care însoţesc adeseori diazotarea).

(26)



Formarea nitroderivaţilor a fost pusă în evidenţă de Huygen [22], care a stabilit că pierderile prin nitrarea aminei aromatice cresc cu mărirea concentraţiei de bioxid de azot. Compusul galben rezultat prezintă o absorbanţă maximă la 430 nm şi, la această lungime de undă, 0,01 unităţi de densitate optică corespund unei pierderi de bioxid de azot de 0,1 μg.

Pentru stabilirea valorii factorului Saltzman în condiţiile de lucru date, se recomandă trasarea unor curbe de etalonare pe baza unor probe cu conţinuturi cunoscute în bioxid de azot.

Faucett şi colab. [31] au stabilit că, în cazul în care se foloseşte un factor Saltzman egal cu 0,72, rezultatele obţinute (NO_x) sînt mai mari decît cele reale, atunci cînd $NO \gg NO_2$, mai mici dacă $NO \ll NO_2$ şi aproximativ exacte, dacă $NO \cong NO_2$.

Huygen [22] a înlocuit, cu rezultate bune clorhidratul de N(1-naftil)-etilendiamină din reactivul de tip Griess cu toluenmonosulfonat de N, N(1-naftil, acetil)-etilendiamină. De asemenea, viteza de reacţie, sensibilitatea şi stabilitatea reactivului au fost îmbunătăţite prin adăugarea unui promotor de reacţie (2-naftil-3,6-disulfonat de sodiu).

Metoda este sensibilă chiar şi la concentraţii reduse de oxizi de azot (sub 5 p.p.m.) şi nu este aplicabilă la concentraţii mai mari de 25 p.p.m., decît după diluarea prealabilă a probei. Precizia metodei este de aproximativ ± 5% [6].

Metoda Saltzman a fost adaptată şi pentru măsurători dinamice, prin oxidarea NO la NO_2 la trecerea prin hîrtie impregnată cu anhidridă cromică sau cu soluţie de permanganat de potasiu. Însă, în astfel de sisteme dinamice, s-a constatat o absorbţie şi o desorbţie puternică a bioxidului de azot de către hîrtia impregnată cu oxidant, ceea ce face tehnica nesigură.

Jacobs şi Hochheiser [32] au utilizat pentru absorbţie o soluţie alcalină (0,1 N NaOH) cu adaos de butanol. În acest caz, reacţia este:

$$2\ NO_2 + 2\ NaOH \rightleftarrows NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O \quad (27)$$

Ca agent de diazotare se utilizează o soluţie de sulfanilamidă în acid fosforic, iar ca agent de cuplare, clorhidrat de N(1-naftil)-etilendiamină.

Determinarea conţinutului în oxizi de azot se face prin referire la curbe de calibrare, construite cu ajutorul unor soluţii cunoscute de azotit de sodiu.

Autorii au constatat interferenţe puternice provocate de bioxidul de sulf (1 p.p.m. SO_2, în cazul unei probe de gaz cu o concentraţie de 5 p.p.m. NO_2, reduce intensitatea culorii azoderivatului cu 50% după 30 minute). Această interferenţă se elimină prin oxidarea bioxidului de sulf la sulfat, cu apă oxigenată 1%.

Pentru îmbunătăţirea randamentului de absorbţie în hidroxid de sodiu s-au utilizat şi alte adaosuri [33], cum ar fi: 1-naftilamină, 1-naftiletilendiamină, acetil, naftil-etilendiamină, naftol, acetilacetonă, etc.

Huygen şi Steerman [34] au îmbunătăţit metoda Jacobs-Hochheiser prin adăugarea trietanolaminei la soluţia de absorbţie 0,1 N NaOH. Randamentele de absorbţie atinse au fost de 95%. În acelaşi scop, Christie şi colab. [35] au adăugat arsenit de sodiu, iar Nash (38, 59, 60], guaiacol.

Reactivul utilizat de Huygen [34] a fost un amestec de sulfanilamidă şi acid 8-aminonaftil-2-sulfonic în mediu de acid clorhidric, reactiv în care formarea compusului colorat este mult mai rapidă. Pentru oxidarea NO la NO_2, autorii amintiţi au utilizat ozon.

În ultima vreme, au fost publicate numeroase alte lucrări [38—42], în care s-a încercat eliminarea neajunsurilor metodei de determinare spectrofotometrică a oxizilor de azot cu reactivi de tip Griess.

Determinarea spectrofotometrică cu acid 6-nitro-1-fenol-1,4-disulfonic

Metoda constă în absorbţia şi oxidarea NO_x într-o soluţie de acid sulfuric şi apă oxigenată pînă la ionul NO_3^- care, cu acidul fenoldisulfonic, formează un compus solubil, colorat galben (absorbanţa maximă la 410 nm) — sarea de sodiu a acidului 6-nitro-1-fenol-2,4-disulfonic [43—45].

Proba de gaz este colectată într-un recipient vidat care conţine o soluţie diluată de acid sulfuric şi de apă oxigenată; soluţia rezultată este adusă la *p*H bazic cu hidroxid de sodiu şi este evaporată la sec. Se adaugă acid fenoldisulfonic, în prezenţa hidroxidului de amoniu, se determină spectrofotometric concentraţia compusului galben format şi se compară cu o curbă de calibrare trasată pentru cantităţi cunoscute de azotat de potasiu.

Metoda este reproductibilă şi relativ exactă (în domeniul 5 p.p.m. pînă la cîteva mii de p.p.m.), dar prezintă dezavantajul interferenţei bioxidului de sulf, halogenilor, azotaţilor şi compuşilor organici cu azot.

Azotaţii şi azotiţii anorganici, precum şi compuşii organici cu azot care se oxidează uşor la azotaţi, interferă, ducînd la rezultate eronate, mai mari. Bioxidul de sulf se comportă ca agent reducător, consumînd o parte din apa oxigenată din soluţia absorbantă şi ducînd la obţinerea unor rezultate eronate, mai mici, datorită absorbţiei incomplete a oxizilor de azot.

Un alt dezavantaj al metodei este acela că permite determinarea numai a cantității totale de oxizi de azot ($NO + NO_2$).

Determinarea prin metoda colorimetrică cu sulfat feros

O metodă colorimetrică pentru determinarea unor concentrații de oxizi de azot mai mari de 50 p.p.m. [46] constă din absorbția oxizilor de azot în acid sulfuric, cu formarea ionilor NO_2^- și NO_3^-, urmată de adăugarea sulfatului feros, cu care se formează un compus solubil de culoare roz (absorbanța maximă la 520 nm) [47].

Metoda folosește curbe de etalonare trasate pentru soluții standard de azotat de potasiu.

Un studiu recent [46] a arătat că o serie de poluanți (CO, CO_2, CH_4) nu interferă, de asemenea, nici bioxidul de sulf în concentrații mai mici de 0,6%; prezența hidrogenului sulfurat într-o concentrație mai mare de 0,04% interferă. Scherbak și Smith [48] au eliminat aceste dezavantaje prin purificarea prealabilă a gazelor (absorbție pe cărbune, eluție cu hidroxid de sodiu și purificare cu schimbători de ioni).

Determinarea spectrofotometrică după absorbție uscată pe clorit de sodiu

Proba de gaz este trecută printr-un tub de sticlă care conține o pastă uscată de alumină și clorit de sodiu. Conținutul tubului este dizolvat la cald în hidroxid de sodiu și redus cu aliaj Devarda, pînă la amoniac, care se determină spectrofotometric prin metoda clasică cu reactiv Nessler [49]. Reacțiile care au loc sînt:

$$NO + NaClO_2 \rightleftarrows NaNO_3 + NaCl \qquad (28)$$

$$5\ OH^- + 3\ NO_3^- + 8\ Al^\circ + 2\ H_2O \rightleftarrows 8\ AlO^- + 3\ NH_3 \qquad (29)$$

Aplicarea acestei metode la determinarea oxizilor de azot este limitată, datorită faptului că permite determinarea numai a oxidului de azot și că prezintă o serie de dificultăți experimentale.

Determinarea cu hîrtie impregnată cu p-anisidină

Culoarea roșie-brună formată la trecerea unui amestec de gaze cu conținut de bioxid de azot prin hîrtie cromatografică Whatman, impregnată cu o soluție 12% de *p*-anisidină în metanol, se compară cu o serie de culori standard. Impregnarea hîrtiei cu o soluție de 5% *p*-anisidină în alcool etilic prezintă avantajul unor culori mai bine diferențiate pentru concentrații de bioxid de azot de 1, 2, 5 și 10 p.p.m.

Deși metoda este simplă și culorile sînt bine diferențiate în domeniul 1 — 10 p.p.m., ea prezintă două dezavantaje principale: hîrtia indicator nu este stabilă mai mult de două săptămîni și coloratia depinde de umiditatea atmosferei, de unde necesitatea uscării prealabile a probelor de gaz. Aceste inconveniente au fost parțial eliminate prin adăugarea de glicerină ca umectant în timpul preparării hîrtiei.

Sensibilitatea hîrtiei la concentrații în domeniul pînă la 10 p.p.m. poate fi îmbunătățită prin adăugarea de *p*-toluidină, 3,3′-dimetilnaftidină, 3,3′-diaminobenzidină sau carbazol. Încorporarea în hîrtie a unor antioxidanți (3-butil-4-hidroxianisol sau 2,5-dibutilhidrochinonă) mărește stabilitatea hîrtiei, dar prezența lor reduce intensitatea coloratiei produse de bioxidul de azot.

Prezența unor concentrații de 2 — 10 p.p.m. bioxid de sulf influențează culoarea produsă de bioxidul de azot, dar această interferență poate fi eliminată prin trecerea probei de gaz printr-un tub de sticlă care conține vată impregnată cu acetat de plumb. La concentrații mai mari ale bioxidului de sulf (3000 p.p.m.), culoarea produsă de 5 p.p.m. bioxid de azot se intensifică ușor. Ozonul, la concentrații de 20 p.p.m., în absența bioxidului de azot, dă o coloratie echivalentă cu 1 p.p.m. bioxid de azot, crescînd cu aproximativ 40% coloratia produsă prin absorbția a 5 p.p.m. bioxid de azot.

Determinarea acidimetrică

Metoda este uzuală în practica industrială și constă în oxidarea și absorbția oxizilor de azot în apă oxigenată diluată și titrarea acidului azotic rezultat în prezența roșului de metil [1]:

$$3\ H_2O_2 + 2\ NO \rightleftarrows 2\ HNO_3 + 2\ H_2O \qquad (30)$$

$$NaOH + HNO_3 \rightleftarrows H_2O + NaNO_3 \qquad (31)$$

Determinarea necesită agitarea intensă a reactanților timp de cîteva ore sau, în scopul reducerii duratei folosirea unui spumant.

Metoda nu este utilizabilă în cazul unor concentrații reduse de oxizi de azot.

Faucett și colab. [31] au stabilit o metodă pentru determinarea concentrației unor gaze industriale cu conținut ridicat în oxizi de azot (pînă la 25%) prin modificarea unei metode propuse de Johnson [50]. Principiul acestei metode constă în reacția oxizilor de azot cu un amestec de acid azotic și acid sulfuric concentrat, cu formare de acid nitrososulfuric, hidroliza acestuia la acid azotos și oxidarea sa la acid azotic cu permanganat de potasiu. Conținutul în oxizi de azot se determină din cantitatea de permanganat de potasiu consumată (fiecare mol de NO consumă 0,6 moli de $KMnO_4$, iar fiecare mol de NO_2 consumă 0,2 moli de $KMnO_4$.) Precizia metodei este de aproximativ ± 3%.

Concluzii

Din materialul prezentat, rezultă că, pentru determinarea oxizilor de azot din aerul atmosferic sau din gazele industriale de diferite proveniențe, în ultimii ani au fost stabilite metode variate, a căror aplicabilitate depinde de o serie întreagă de factori, cum ar fi: natura probei de analizat (compoziția și concentrația gazului), prezența altor poluanți și interferențe posibile, modul necesar de prelevare a probelor (continuu sau discontinuu), rapiditatea și precizia cerută, aparatura disponibilă etc.

Metoda spectrofotometrică directă în vizibil permite determinarea continuă numai a bioxidului de azot și numai la concentrații ridicate.

Metoda spectrofotometrică directă, după oxidare cu ozon, se caracterizează printr-o sensibilitate redusă (domeniu de aplicare 100 — 5000 p.p.m.) și prezintă dezavantajul interferenței hidrocarburilor.

Metoda spectroscopică în IR prezintă o serie de avantaje legate de simplitate, rapiditate, precizie, posibilitate a determinării continue, dar permite dozarea numai a oxidului de azot, ceea ce o face indicată numai în cazul determinării oxizilor de azot din gazele de eşapament. Interferenţele datorate vaporilor de apă, oxidului şi bioxidului de carbon sînt eliminate, în cazul utilizării ca sursă de energie a laserului de iod, sensibilitatea metodei atingînd, în acest caz, 1 p.p.m.

Metoda de determinare a oxizilor de azot prin chemiluminiscenţă omogenă se caracterizează printr-o mare sensibilitate (4 p.p.m.) şi selectivitate, în cazul determinării NO cu ozon; în cazul determinării NO_x cu oxigen atomic, pot apărea interferenţe datorate altor poluanţi (oxid de carbon, bioxid de sulf, hidrocarburi).

Cu toate avantajele sale (rapiditate, simplitate), cromatografia de gaze nu poate fi utilizată cu succes pentru determinarea oxizilor de azot, datorită necesităţii îndepărtării complete a altor poluanti din aer care interferă, deci, a unui număr mare de coloane de absorbţie.

Metodele electrochimice (cu electrod specific pentru ionul NO_3^-, cu sensori electrochimici, metoda coulometrică) deşi selective, sînt mai puţin sensibile şi cer condiţii speciale de lucru.

Dintre metodele colorimetrice, cele mai frecvent utilizate sînt cele bazate pe folosirea reactivilor de tip Griess-Illosvay, caracterizate prin sensibilitate şi selectivitate ridicată. Datorită absorbţiei incomplete a oxizilor de azot, conversiei incomplete a NO la NO_2, reacţiei acestuia cu hidrocarburile, reacţiilor secundare care apar la formarea azoderivatului etc, este necesară utilizarea unui factor de corecţie (factor Saltzman). Valoarea factorului Saltzman depinde de concentraţia în oxizi de azot a probei de analizat, de raportul NO/NO_2, de concentraţia în amină aromatică a soluţiei de reactiv etc, ceea ce face necesară stabilirea sa în condiţiile de lucru.

Metoda colorimetrică cu acid fenoldisulfonic, deşi foarte precisă şi cu domeniu larg de aplicare (5 — 5000 p.p.m.), prezintă dezavantaje legate de interferenţa bioxidului de sulf, a halogenilor, a azotaţilor şi a compuşilor organici cu azot, precum şi de faptul că nu permite decît determinarea sumei ($NO + NO_2$).

Aplicarea metodei colorimetrice cu sulfat feros este limitată, deoarece necesită purificarea prealabilă a gazelor de oxid şi de bioxid de carbon, de hidrogen sulfurat, de hidrocarburi. De asemenea, metoda cu hîrtie impregnată cu *p*-anisidină, deşi sensibilă, (1 — 10 p.p.m) şi foarte simplă, prezintă dezavantaje legate de instabilitatea hîrtiei şi de interferenţa bioxidului de sulf şi a ozonului.

Din analiza comparativă a metodelor de determinare a oxizilor de azot rezultă că cele mai eficiente metode sînt: metodele spectrofotometrice cu reactivi de tip Griess, metoda spectrofotometrică cu acid fenoldisulfonic şi metoda spectroscopică în IR. Alegerea uneia dintre aceste metode este funcţie de natura probei şi de condiţiile specifice în care va avea loc determinarea.

Bibliografie

1. Leithe, W., „The Analysis of Air Pollutaants", Ann. Arbor-Humphrey Science Publ., 1970, p. 177.
2. Stephens, E. R., Atmos. Environ., **3**, 1969, p. 573.
3. Singh, T., Sawyer, R. F., Starkman E. S. şi Caretto, L. S., J. Air Pollut. Control Ass., **18**, 1966, p. 102.
4. Nicksic, S. W. şi Harkins, J., Analyt. Chem., **34**, 1962, p. 985.
5. Dimitriades, B., J. Air. Pollut. Control Ass., **17**, 238 1967. p. 238.
6. Halstead, C. J., Nation, G. H. şi Turner, L., Analyst, **97**, 1972, p. 64.
7. Haust, P. L., şi Morreal, J. A., J. Air. Pollut. Control Ass., **18**, 1968, p. 754.
8. Campman, R. M., şi Neerman, J. C., SAE Auto. Eng. Congr. Detroit, Mich., ian. 1966, Paper 660116.
9. Peterson, C. O., Analyt. Instrum., **5**, 1967, p. 101.
10. Fotijin, A., Sabade l, A. J. şi Ronco, R. J., Analyt. Chem., **42**, 575, 1970, p. 575.
11. Liberti, A., Chim. Ind. (Milano), **54**, 1972, p. 793.
12. Guicherit, R., Z. anal. Chem. **256**, 1971, p. 177.
13. Morrison, M. E., Rinker, R. G. şi Corcoran, W. H., Analyt. Chem., **36**, 1964, p. 2 256.
14. Bethea, R. M. şi Meador M. C., J. Cromatogr. Sci., **7**, 1969, p. 655.
15. Lawson, A., J. Cromatogr. Sci., **8**, 1970, p. 731.
16. Martin, R., Analyt. Chem., **42**, 1970, p. 1 102.
17. Chand, R. şi Cunningham, P. R., IEEE Trans. Geoscience Electronics, **8**, 1970, p. 158.
18. Rostenbach, R. E. şi Kling, R. G., J. Air. Pollut. Control Ass., **12**, 1962, p. 459.
19. Saltzman, B. E., Analyt. Chem., **26**, 1954, p. 1 949.
20. Saltzman, B. E., Analyt. Chem., **33**, 1961, p. 1 100.
21. Ripley, D. L., Clingenpeel, J. M. şi Huro, R. W., Int. J. Air. Water Pollut., **8**, 1964, p. 455.
22. Huygen, I. C., Analyt. Chem., **42**, 1970, p. 407.
23. Stratmann, J. şi Buck, M., Int. Air Water Pollut., **10**, 1966, p. 313.
24. Nash, T., Atmos. Environ., **4**, 1970, p. 661.
25. Scaringeli, F. P., Rosenberg, E. şi Rehme, K. A. Envir. Sci. Technol., **4**, 1970, p. 924.
26. Nietruch, F. şi Prescher, K. E., Z. anal. Chem., **244**, 1969, p. 254.
27. Crecelius, H. J. şi Forwerg, W., Atmos. Environ., **4**, 689 1970, p. 689.
28. Saltzman, B. E. şi Wartburg, A. F., Analyt. Chem., **37**, 1965, p. 1 261.
29. Hochhelser, S. şi Rodgers, G. A., Environ. Sci. Technol., **1**, 1967, p. 75.
30. Rogers, L. H., Analyt. Chem., **28**, 1956, p. 1 810.
31. Faucett, H. L., McRight, T. C. şi Graham, H. C., Analyt. Chem., **38**, 1966, p. 1 090.
32. Jacobs, M. B. şi Hochheiser, S., Analyt. Chem., **30**, 1958, p. 426.
33. Shaw, J. T., Atmos. Environ., **1**, 1967, p. 81.
34. Huygen, I. C. şi Steerman, P. H., Atmos. Environ., **5**, 1971, p. 887.
35. Christie, A. A., Lidzey, R. G. şi Radford, D. W., Analyst, **95**, 1970, p. 519.
36. Nash, T., J. Chem. Soc., A 1970, 3023.
37. Nash, T., Ann. Occup. Hyg., **13**, **1970**, p. 313.
38. Liberti, A. şi Brocco, D., Chim. Ind. (Milano), **54**, 1972 p. 241.
39. Bunton, N. G., Crosby, N. T. şi Patterson, S. J., Analyst, **94**, 1969, p. 585.
40. Purdue, L. J., Environ. Sci. Technol., **6**, 1972, p. 152.
41. Wilson, D. şi Kopczynski, S. L., J. Air. Pollut. Coontrol Ass., **18**, 1968, p. 160.
42. Yanagisawa, S. şi Yamate, N., Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1966, p. 2 137.
43. Fisher, G. E. şi Huls, T. A., J. Air Pollut. Control Ass., **20**, 1970, p. 666.
44. Margolis, G., Environ. Sci. Technol., **6**, 1972, p. 727.
45. Couleham B., Environ. Sci. Technol., **5**, 1971, p. 163.
46. Norwitz, G., Analyst, **91**, 1966, p. 553.
47. Norwitz, G., Analyt. Chem., **34**, 1962, p. 227.
48. Scherbak, M. P. şi Smith, T. A., Analyst, **95**, 1970, p. 964.
49. Peters, K. şi Straschil, N., Agew. Chem., **68**, 1956, p. 291.
50. Johnson, C. L., Analyt. Chem., **24**, 1952, p. 1 572.

▲ ▲ ▲

P. Tomi, Ecaterina Iuonaş şi Friderica Pop

Utilizarea clorurii de sodiu ca suport pentru analiza poluanţilor din apă

Analiza prin cromatografia de repartiţie gaz-lichid a soluţiilor apoase pe coloane cu umplutură este dificilă; cel mai important impediment îl constituie cozile mari ale picului apei care, de cele mai multe ori, deranjează eluţia celorlalţi componenţi.

Lucrarea de faţă prezintă o metodă de lucru şi propune o coloană pentru determinarea poluanţilor organici cloruraţi din apă, coloană ce utilizează ca suport clorura de sodiu.

Datele din literatură indică diverse tehnici speciale de lucru, unele utilizabile numai pentru un număr restrîns de compuşi, folosind diverse faze staţionare şi suporturi.

Astfel, J. T. Kung [1] a stabilit o metodă, care foloseşte o precoloană de carbură de calciu, încălzită separat, ce reacţionează cu vaporii de apă, dînd acetilenă şi eliminîndu-se astfel efectul apei. Se utilizează la analiza alcoolilor, aldehidelor şi esterilor inferiori din soluţii apoase. Această metodă prezintă dezavantajul că, în cazul folosirii coloanelor cromatografice metalice, acestea pot cataliza reacţia dintre vaporii organici şi acetilena, care este produsul reacţiei apei cu carbura de calciu.

Rogozinsky şi Klopstock [2] au determinat urme de clorură de izoamil (10—100 p.p.m.) în soluţii apoase de alcool izoamilic prin cromatografia de repartiţie gaz-lichid pe o coloană cu 5% ββ′-oxidipropionitril de cromosorb *G*, folosind un detector de ionizare cu flacără. Autorii au constatat că clorura de izoamil se adsoarbe pe pereţii de sticlă ai vasului de probă. Fenomenul de adsorbţie pe sticlă a urmelor organice din soluţii apoase nu s-a bucurat de prea mare atenţie în literatura de specialitate. Singura menţionare a acestui efect a fost făcută în lucrarea lui Hoffman şi Anacker [13].

S. G. Perry [4] a constatat că, atunci cînd un amestec de apă şi compuşi organici trece printr-o coloană cromatografică, volumele de reţinere ale substanţelor se modifică. Volumele de reţinere ale substanţelor reţinute mai mult decît apa se micşorează, ale celor ce eluează înaintea apei sînt identice, iar substanţele care au reţinerea identică cu aceea a apei eluează în prezenţa sa, chiar înaintea frontului apei.

A. S. Sobolev şi R. Sh. Taynpova [5] au determinat benzenul şi clorbenzenul din apele reziduale prin cromatografia de repartiţie gaz-lichid, după ce au fost extraşi din apa reziduală cu undecan.

L. V. Semenchenko şi V. T. Karlin [6] au determinat, prin cromatografia de repartiţie gaz-lichid, compuşii mono- şi difenolici în apele poluate. Compuşii fenolici au fost metilaţi şi analizaţi pe o coloană capilară.

Aceşti autori au mai determinat monohidroxifenolii în ape reziduale [7] prin cromatografia de repartiţie gaz-lichid, după ce aceştia au fost convertiţi în eteri sau acetaţi.

S. J. Bodnar şi S. J. Matyeux [8] au determinat urme de compuşi oxigenaţi (alcooli, esteri şi cetone) în soluţii apoase prin cromatografia de repartiţie gaz-lichid, folosind ca fază staţionară trietilenglicol sau polietilenglicol 400. Pentru estimarea cantitativă a componenţilor au ales metoda standardului intern, folosind ca standard intern metiletilcetona. Etaloanele au fost făcute prin pipetarea unor cantităţi cunoscute de compuşi oxigenaţi în baloane cotate şi diluînd cu apă pînă la semn. Rezultatele au fost exprimate în procente volum, considerînd că proba ce s-a înregistrat reprezintă 100% volum, apa fiind determinată întotdeauna prin diferenţă.

O. L. Hollis şi W. V. Hayes [9] au determinat apa în hidrocarburi clorurate pe polimeri poroşi ai hidrocarburilor aromatice de tip Porapak P şi Q.

J. Novák, J. Žlutick , V. Kubelka şi J. Mostecky [10] au determinat contaminanţii organici cu puncte de fierbere pînă la 140°C din apa de băut poluată. Contaminanţii organici au fost stripaţi din apa de băut poluată prin barbotarea unui gaz inert prin apă. Aceste substanţe au fost separate şi identificate cu ajutorul cromatografiei de repartiţie gaz-lichid, cuplată cu spectrometria de masă. Limita de detecţie a acestei metode a fost cu două-trei ordine de mărime mai mare decît la metodele care folosesc extracţia aceleiaşi probe de apă cu un solvent organic, urmată de analiza cromatografică sau spectrală.

R. A. Baker [11] a studiat alegerea parametrilor gaz purtător, coloană, suport, impregnare, operare, luarea probei etc., pentru determinarea contaminanţilor organici în apă. A separat complet un amestec care conţine *o*-clorfenol, *p*-clorfenol, fenol, *m*-crezol şi 2,4-diclorfenol în apă, la nivel de 100 p.p.m. fiecare.

J. E. Zarembo şi Th. Lysyj [12] au folosit o amină cu punct de fierbere mare, Armeen SD, ca fază staţionară într-o coloană cromatografică pentru determinarea alcoolilor, în prezenţa cantităţilor mari de apă. Suportul pe care s-a impregnat faza staţionară a fost Cromosorb (Johns — Manville) de 30 — 60 mesh.

Mai mulţi autori au constatat apariţia de picuri „stafii" (de memorie) la injectarea probelor apoase în cromatograf şi au studiat metodele de eliminare a acestora [13]. De asemenea, s-a observat că dopul de vată de sticlă din capătul coloanei reţine unii din componenţii organici ai probelor şi la o injectare următoare sînt antrenaţi de probă.

Din datele de literatură se poate trage concluzia că, la analiza soluțiilor apoase de compuși organici, sînt întîmpinate o serie de dificultăți legate de concentrația lor mică, de fenomenele de adsorbție a compușilor pe vasele de probă și pe vata de sticlă, de rolul de catalizator al metalului din care este confecționată coloana cromatografică. În cazul folosirii extracției cu solvenți, sînt dificultăți din cauza extracțiilor repetate care trebuie să se efectueze asupra apei reziduale și randamentului scăzut al extracțiilor pentru concentrații mici de componenți.

Partea experimentală

Pentru analiza epiclorhidrinei (EPCH), 1,2,3-triclorpropanului (TCP), 1, 3-diclor-2-propanolului (propilendiclorhidrină — DCH) din apele reziduale s-au încercat, mai întîi, suporții și fazele staționare folosite, de obicei, în cromatografie, dar s-au întîmpinat o serie de dificultăți, din cauza cozii pronunțate a picului apei.

S-a încercat înlocuirea suportului inert cu Porapak Q, pentru ca eluția apei să nu deranjeze. Astfel, o umplutură de Porapak Q cu diverse concentrații de Carbowax 20-M permite eluția apei sub forma unui pic simetric, dar reține apa în aceeași măsură ca și epiclorhidrina, nepermițînd separarea acestor doi componenți. Coloane de acest fel pot fi valoroase, în cazul determinării altor substanțe organice din soluții.

În ideea reținerii apei într-o precoloană, s-a încercat folosirea sitei moleculare 5 Å ca suport, utilizată în cazul altor separări [14], pentru Carbowax 20-M folosit ca fază staționară, dar s-a constatat reținerea ireversibilă a cantităților mici de substanțe organice din apă, ducînd la dispariția lor completă de pe cromatogramă sau la nereproductibilitate.

Urmărind eluția apei înaintea tuturor componenților ce urmau să se determine din apă, s-a utilizat ca suport clorura de sodiu.

Astfel, din clorura de sodiu de proveniență „Reactivul" București, s-a sitat o fracție (0,125 — 0,250 mm) și a fost impregnată cu diverse concentrații de polietilenglicol 20 000, găsind optimă în cazul acestei separări concentrația de 4% gr.

Prepararea umpluturii și coloanei

Clorura de sodiu de granulație 0,125 — 0,250 mm, sitată ca mai sus, a fost umectată cu cloroform, într-o capsulă de porțelan. S-a adăugat apoi soluția cloroformică conținînd cantitatea necesară de polietilenglicol 20 000, pentru obținerea umpluturii de 4%. S-a omogenizat ușor cu o spatulă, în timp ce evaporarea solventului a fost grăbită cu ajutorul unei suflante care îndepărtează vaporii de solvent de deasupra capsulei. După evaporarea completă a solventului, umplutura s-a resitat în domeniul 0,125 — 0,250 mm. Coloana de oțel inoxidabil se îndoaie sub formă de u, la capete se fixează o pîlnie de sticlă cu ajutorul unui tub de cauciuc și se introduc în coloană porțiuni mici de umplutură, sub continuă tasare manuală sau cu ajutorul unui vibrator. La capetele coloanei, s-a pus sită de oțel inoxidabil, în locul vatei de sticlă (care dă efecte de memorie). Coloana astfel umplută se spiralează, se montează în termostat și se purjează la temperatura de 170°C în curent mic de gaz purtător, pînă se constată o stabilitate a liniei de zero de maximă sensibilitate.

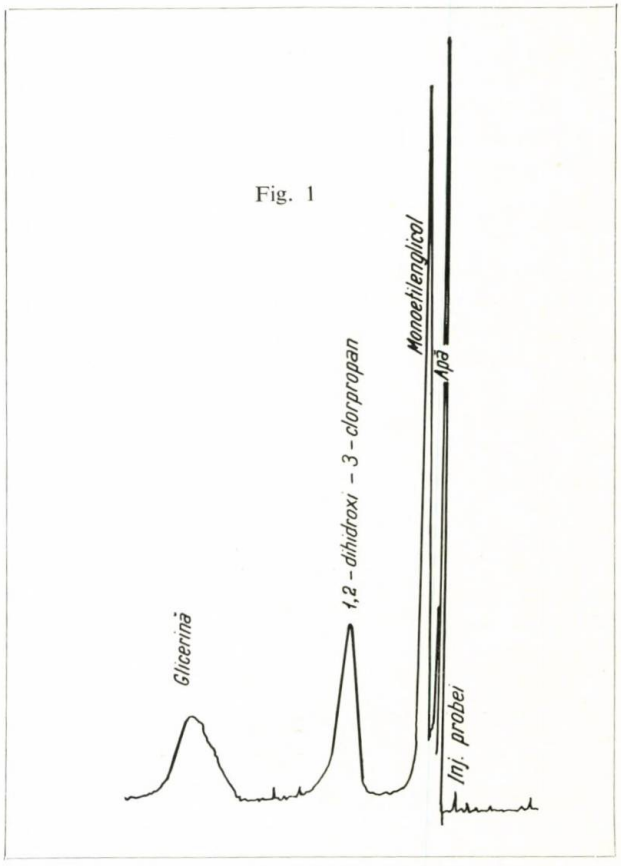


Fig. 1

Efectul asupra eluției apei

O coloană cu lungimea de 0,5 m, ∅ = 4 mm, concentrație 4% PEG 20 000 pe clorură de sodiu (0,125 — 0,250 mm), preparată după cum s-a arătat, a fost montată în termostatul unui cromatograf cu detector cu termoconductibilitate, la temperatura de 160°C și s-a încercat separarea unui amestec de apă, monoetilenglicol, 1,2-dihidroxi-2-clorpropan și glicerină. În figura 1 se prezintă cromatograma amestecului separat în aceste condiții.

Se observă eluția apei înaintea tuturor componenților sub forma unui pic îngust și simetric, neprezentînd coadă pronunțată care să afecteze forma picurilor celorlalți componenți. Este de remarcat că glicerina — substanță puternic polară și greu volatilă — care, în mod normal, nu eluează pe majoritatea coloanelor chiar la temperaturi ridicate, în condițiile stabilite de autori eluează într-un timp scurt și sub forma unui pic care să poată fi calculat.

Determinarea unor concentrații mici de substanțe organice în apă

În figura 1 s-a evidențiat eluția apei și a glicerinei, utilizînd clorura de sodiu ca suport, arătînd posibilitatea separării substanțelor organice din apă, fără o prelucrare prealabilă a probei. În cazul determinării unor concentrații mici de substanțe organice în apă, pe lîngă optimizarea separării, se impune utilizarea unui detector sensibil la cantitățile de substanțe prezente și o linie de zero extrem de stabilă. În acest

sens, s-a utilizat un detector cu ionizare în flacără de hidrogen și s-au modificat gazul purtător și condițiile de flacără după cum se va descrie.

Se vor prezenta aparatura și condițiile de lucru pentru separarea unor compuși organici cloruraţi în apele reziduale.

Aparatura

— Cromatograf Becker Multigraph F tip 410, prevăzut cu două coloane paralele și doi detectori cu ionizare în flacără de hidrogen. Ca gaz purtător prin coloană s-a utilizat hidrogenul, deoarece impuritățile de oxigen din azotul folosit, în mod curent, ca gaz purtător nu au permis obținerea unei linii de zero stabilă. Oxigenul din azot oxidează faza staționară sau componenții în concentrație mică din probă. Utilizarea hidrogenului ca gaz purtător a impus modificarea raportului carburant — comburant la flacără. S-a stabilit că un raport de 900:90 (aer : hidrogen), incluzînd hidrogenul ce iese din coloană, este un debit ce asigură o stabilitate optimă și sensibilitate maximă.

— Seringi Hamilton de 1 microlitru și 50 microlitri cu adaptoare Chaney pentru introducerea unor cantități reproductibile de probă.

— Baloane cotate de 1 litru.

— Balanță analitică cu o precizie de 5 zecimale.

Materiale

— clorură de sodiu („Reactivul" București);
— polietilenglicol 20 000 („Serva");
— cloroform („Reactivul" București);
— epiclorhidrină.(„Carlo Erba");
— 1, 2, 3-triclorpropan („Suchard");
— 1,3-diclor-2-propanol („Suchard");
— dimetilformamidă (conc. 99%) proaspăt distilată;
— apă bidistilată.

Condiții de lucru

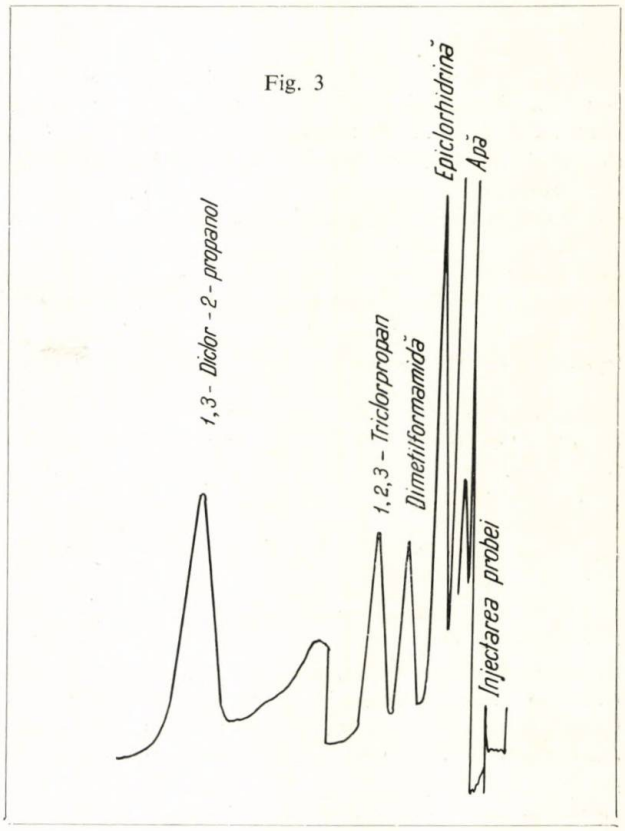
S-a efectuat un amestec sintetic de: epilclorhidrină, dimetilformamidă, 1,2,3-triclorpropan, 1,3-diclor-2-propanol în apă, la nivel de 100 p.p.m. fiecare și s-au încercat condițiile optime de separare. S-a stabilit că o coloană cu 4% NaCl pe polietilenglicol 20 000, de 4 m lungime, cu diametrul de 4 mm, din oțel inoxidabil, la temperatura de 160°C, cu debitul de hidrogen prin coloană 60 ml/min permite separarea tuturor componenților din amestec, apa fiind primul component ce eluează de pe coloană. Deși, în mod uzual, se susține că detectorul FID nu pune în evidență apa, eluția ei de pe coloană sub forma unei benzi înguste, în cazul de față, a afectat semnalul detectorului, producînd un pic sub formă de M (fig. 2).

Din cromatograma prezentată în figura 2 se observă simetria picurilor și posibilitatea citirii lor, chiar pentru asemenea concentrații de substanțe în apă.

Stabilirea factorilor de răspuns și etalonarea

Pentru determinarea unor concentrații mici de substanțe ca impurități, metoda standardului intern

Fig. 3



este larg folosită. În cazul soluțiilor apoase, solubilitatea mică a substanțelor organice în apă limitează mult numărul substanțelor ce ar putea fi utilizate ca standard intern. În cazul specific ales de autori pentru determinarea epiclorhidrinei, 1,2,3-triclorpropanului, 1,3-diclor-2-propanolului ca poluanți potențiali în apele reziduale petrochimice, s-au încercat trei substanțe ca standard intern: etilenclorhidrina, dimetilformamida și monoetilenglicolul, substanțe miscibile cu apa. Monoetilenglicolul și etilenclorhidrina, deși nu se suprapun în condițiile de separare date peste alți componenți (tabela 1), nu au fost alese ca standard, datorită impurităților din etalon. Dimetilformamida corespunde atît în privința purității, a locului pe cromatogramă, cît și a solubilității, pentru a întruni condițiile necesare unui standard.

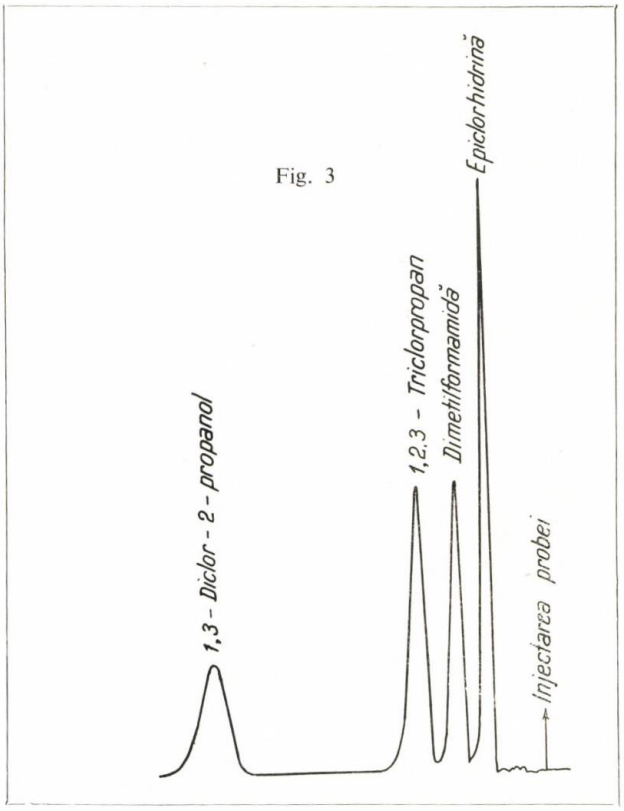
Tabela 1

CONDIȚII DE LUCRU

Debit aer (la detector), $cm^3/min.$	500
Debit hidrogen (la detector), $cm^3/min.$	30
Gaz purtător	hidrogen
Debit gaz purtător, $cm^3/min.$	60
Lungimea coloanei, m	4
Diametrul interior al coloanei, mm	4
Temperatura coloanei, °C	160
Procentul de fază staționară, % (gr. fază staționară/gr. umplutură)	4
Cantitatea de probă (microlitri)	6
Temperatura blocului injector, °C	160
Viteza hîrtiei înregistratoare, mm/h	300

Factorii de răspuns față de DMF s-au stabilit din analiza unor amestecuri sintetice de epiclorhidrină, dimetilformamidă, 1,2,3-triclorpropan și 1,3-diclor-

Fig. 3



2-propanol, în condițiile prezentate. În figura 3 se prezintă cromatograma unui amestec sintetic, iar în tabela 2 sînt prezentați factorii obținuți ca medie a cinci determinări pentru unul din etaloane.

Tabela 2

FACTORII DE RĂSPUNS FAȚĂ DE DIMETILFORMAMIDĂ
($f = 1{,}00$)

Componentul	Compoziția în % gr.	Nr. determ.	Factor de răspuns	Media factorilor
		1	0,891	
		2	0,890	
Epiclorhidrina	24,55135	3	0,900	0,90
		4	0,902	
		5	0,907	
		1	0,899	
1,2,3-Triclorpropan	28,14049	2	0,916	0,91
		3	0,918	
		4	0,928	
		1	1,114	
		2	1,155	1,16
1,3-Diclor 2-propanol	26,26886	3	1,183	
		4	1,181	
Dimetilformamidă	21,03930	—	—	—

Pentru introducerea amestecului sintetic în coloană, s-a folosit o seringă Hamilton de un microlitru, cu care s-au introdus cantități de probă de 0,1 μl, pentru a se situa în domeniul de liniaritate a răspunsului detectorului.

Încercînd dimetilformamida ca standard intern, s-a constatat că prezintă fenomenul picurilor de memorie; în plus, este dificil a cîntări o cantitate chiar dintr-o soluție diluată de dimetilformamidă la nivelul p.p.m. la care se găsesc, uzual, poluanții din apă. Din aceste motive, s-a ales următoarea cale de etalonare: s-a preparat o soluție de dimetilformamidă în apă la nivelul concentrațiilor de 0,1 — 0,3%, care poate fi realizată cu o precizie suficient de mare la balanța analitică și diluție. Cu o seringă Hamilton de 50 microlitri și adaptor Chaney, s-au injectat de nouă ori cîte 6 μl din soluția de dimetilformamidă omogenizată, avînd grijă ca în seringă să nu se tragă bule de aer și acul seringii să fie șters înainte de injectare. Starea garniturilor de la injector trebuie să fie foarte bună pentru introducerea de cantități reproductibile.

În tabela 3 se dau ariile pentru fiecare determinare, media ariei pentru DMF și deviația standard relativă.

Tabela 3

PRECIZIA INTRODUCERII PROBELOR CU SERINGA DE 50 μl ȘI ADAPTOR CHANEY (PENTRU 6 μl SOLUȚIE APOASĂ DE 0,6404% DIMETILFORMAMIDĂ)

Nr. crt.	Aria dimetilformamidei	Aria medie	Dev. stand. rel. $S\%$
1	195 300		
2	198 200		
3	205 440		
4	200 960		
5	204 160	200 705,55	2,25
6	202 500		
7	206 700		
8	193 410		
9	199 680		

S-a trecut la efectuarea unor amestecuri cunoscute la nivelul sutelor de p.p.m. de epiclorhidrină, 1,2,3-triclorpropan și 1,3-diclor-2-propanol. În acest sens, s-au luat baloane cotate de 1 litru, perfect curate, în care s-au adus în soluție cantitățile de substanțe echivalente unor concentrații de sute de p.p.m. cîntărite la balanța analitică.

Pentru aprecierea cantităților de substanțe ce se cîntăresc, trebuie luată în considerare limita de solubilitate a fiecărei substanțe în vederea obținerii soluțiilor omogene.

O cotă-parte din soluția astfel obținută s-a diluat cu apă distilată, în raport 1 : 10, obținîndu-se concentrații la nivelul zecilor de p.p.m.

Cu aceeași seringă utilizată la determinarea suprafeței echivalente pentru o concentrație de dimetilformamidă cunoscută, s-a injectat fiecare amestec etalon de cîte șase ori.

În tabela 4 se prezintă rezultatele a șase determinări pentru un asemenea etalon, alături de datele de precizie și acurateță.

Calculul concentrației fiecărui component s-a făcut astfel:

$$C_{comp} = f_{comp} \cdot \frac{A_{comp} \cdot C_{standard}}{A_{standard}}$$

unde:

f_{comp} este factorul de corecție al componentului față de dimetilformamidă, aleasă ca standard;

A_{comp} — aria componentului corespunzătoare unei cantități de probă de 6μl;

$C_{standard}$ — concentrația standardului în soluția apoasă a standardului extern;

$A_{standard}$ — aria medie a standardului corespunzătoare concentrației din soluția apoasă a standardului extern și unei cantități de probă de 6 microlitri.

Tabela 4

DATE DE PRECIZIE ȘI ACURATEȚE PENTRU ETALON LA NIVEL DE 100 p.p.m.

Componentul		Epiclorhidrină	Triclorpropan	1,3-Diclor 2-propanol
Determinări, $X\%$	1	0,00903	0,00803	0,00991
	2	0,01127	0,00901	0,00785
	3	0,00951	0,00832	0,00924
	4	0,01139	0,00832	0,00881
	5	—	0,00783	0,00902
	6	0,01121	0,00819	0,00761
	7	0,01040	0,00835	0,00888
	8	—	0,00868	0,00981
	9	0,01119	0,00790	0,00897
	10	0,00912	0,00697	0,00937
Medie determinări, $\bar{X}\%$		0,01039	0,00816	0,00894
Cîntărit, $X_{real}\%$		0,0102575	0,00938	0,009235
Deviația standard, S		0,00102	0,00050	0,000742
Dev. st. rel., $S\%$		9,82	6,13	8,299
Eroare medie		±0,00013	±0,00122	±0,00029
Eroare relativă, %		±1,29174	±13,00639	±3,11857

Concluzii

S-a confecționat o coloană cu un suport de clorură de sodiu (proveniență „Reactivul" București), cu dimensiunea granulelor 0,125 — 0,250 mm drept suport pentru faza staționară polietilenglicol 20 000. Pentru a obține o mai mare stabilitate a liniei de zero și pentru a se evita descompunerile datorate oxigenului din azot, în cazul în care se lucrează cu azot ca gaz purtător, s-a folosit hidrogenul.

Avantajele coloanei cu suport de clorură de sodiu sînt:

— pe această coloană apa eluează ca pic simetric (lucru constatat prin verificarea cu un detector de conductibilitate termică) și astfel nu deranjează eluția celorlalți componenți;

— coloana este stabilă și are o durată de funcționare de circa șase luni;

— umplutura realizată folosește un suport ieftin — clorura de sodiu;

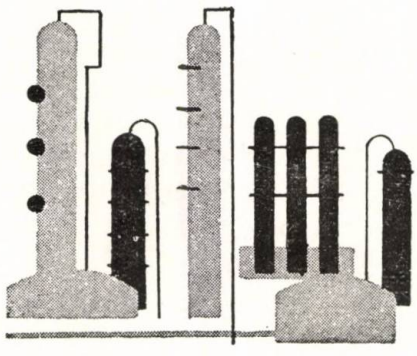
— tehnica de lucru este simplă; metoda este rapidă, durata separării compușilor pe coloana de 4 m lungime este de 25 min;

— metoda face posibilă analiza unui număr mare de compuși organici cloruraţi în concentrații scăzute (p.p.m.) în apele reziduale și are avantajul că analizele se fac direct din faza apoasă, înlăturînd operații suplimentare de extracție.

Metoda dozării poluanților din apele reziduale poate găsi aplicații și în alte direcții, spre exemplu, la stabilirea cu exactitate a valorii solubilității în apă a unor substanțe greu solubile. S-a determinat astfel solubilitatea în apă a tetraclorpropileterilor.

Bibliografie

1. Kung, J. T., Whitney, J. E. și Kovagnol, J. C., Anal. Chem. **33** nr. 11, oct. 1961, p. 1 505.
2. Rogozinsky și Klopstock, J. Chromatogr. **42**, 1969, p. 105.
3. Hoffman, C. S. și Anacker, E. W., J. Chromatogr. **30**, 1967, p. 390.
4. Perry, S. G., J. Chromatogr. **23**, 1966, p, 468.
5. Sobolev, A. S. și Taynpova, R. Sh., Dokl. Neftekhim. Sekts — Bashkir. Respub. Grovl. Vses. Khim. Obshchest, nr. 2, 1966, p. 54.
6. Semenchenko, L. V. și Kaplin, V. T., Gidrokhim. Mater. **43**, 1967, p. 74.
7. Semenchenko, L. V. și Kaplin, V. T., Zavod. Lab. **33**, nr. 7, 1967, p. 801.
8. Bodnar, S. J. și Matyeux, S. J., Anal. Chem. **30**, nr. 8, 1958, p. 1384.
9. Hollis, O. L. și Hayes, W. V., J. Gas. Chromatog., **4**, iul., 1966, p. 237.
10. Novák, J., Zluticky, J., Kubelka, V. și Mostecky, J., J. Chromatogr. **76**, 1973, p. 45.
11. Baker, R. A., Air Water Polluation **10**, nr. 9, p. 1966, 591.
12. Zarembo, J. E. și Lysyj, Th., Anal. Chem. **31**, 1959, p. 1 833.
13. Dressman, R. C., J. Chromatogr. Sci., **8**, 1970, p. 265.
14. Părăușanu, V., Mihăiță, D., Tomi, P., Petrol și gaze **21**, nr. 7, 1970, p. 411.



PROFESORUL ION ATANASIU

Cu prilejul aniversării vîrstei de 80 de ani

Profesorul Dr. docent ION ATANASIU — primul profesor de Electrochimie din țara noastră a împlinit vîrsta de 80 de ani la 25 septembrie 1974.

Prof. ION ATANASIU s-a născut la Galați și a absolvit liceul « V. Alecsandri » din Galați în anul 1913. În același an se înscrie la Facultatea de Științe, secția Fizică-Chimie a Universității din București pe care o termină în 1920; în această perioadă ia parte ca ofițer combatant la primul război mondial pe care-l termină ca ofițer invalid.

La 1 ianuarie 1921 este numit asistent la Institutul de Chimie Industrială al Universității din București.

În 1924 susține doctoratul în Chimie la Universitatea din București. Urmează apoi studii de specializare în Electrochimie la Universitatea din Nancy, ca bursier al acestei Universități în anii 1925—1926.

În 1926 este avansat șef de secție în Institutul de Chimie Industrială al Universității din București.

Din anul 1928 și pînă la pensionare — în anul 1964 — a predat cursul de Electrochimie mai întîi ca « însărcinat de curs » apoi în calitate de conferențiar și profesor, formînd numeroase generații de specialiști ingineri chimiști și 18 doctori în specialitățile « Industrii electrochimice » și « Coroziune ».

Între anii 1954 și 1964 a fost șeful catedrei de Electrochimie și Chimie-fizică a Institutului Politehnic-București.

În anul 1964 i se conferă titlul de profesor emerit.

De la pensionare și pînă în prezent profesorul ION ATANASIU și-a continuat activitatea ca profesor consultant — tot timpul prezent și eficient — și s-a preocupat cu pasiune de pregătirea doctoranzilor săi.

În cei peste cincizeci de ani de activitate profesională, pe lîngă munca didactică, atenția profesorului ION ATANASIU a fost îndreptată încă de la începutul carierei sale spre cercetarea științifică. Cele peste 120 de lucrări științifice ale sale se referă la aproape toate problemele teoretice și aplicate ale electrochimiei.

Primul mare grup de lucrări sînt cele privind analiza potențiometrică. Aceste cercetări au început într-o perioadă cînd metoda era practic necunoscută și pe drept cuvînt pot fi considerate ca lucrări de pionerat. Din acest grup de lucrări fac parte cele privind introducerea în analiza volumetrică a sulfatului ceric. Aceste lucrări au dat naștere « Cerimetriei » metodă nouă în analiza volumetrică elaborată de profesorul ION ATANASIU și menționată în toate manualele clasice din literatura mondială de specialitate.

Un domeniu mult cercetat a fost cel al oxidării substanțelor organice și în special al parafinelor, în vederea obținerii acizilor grași pe cale electrolitică. Aceste lucrări au interesat foarte mult cercurile științifice și se găsesc citate, rezumate și comentate pozitiv în tratatele de specialitate. Sînt primele lucrări în care parafinele au fost oxidate la presiunea obișnuită și sub temperatura de 100° (în 1930).

Un alt domeniu de un foarte mare interes practic se referă la utilizarea curentului ondulat în procesele de electroliză.

De un interes deosebit sînt și lucrările de cinetică chimică și coroziune care au făcut preocuparea ultimilor 20 de ani de cercetare.

Studiile în această direcție, cuprinse în peste 45 de lucrări publicate în revistele de specialitate, au avut de scop elucidarea unor procese de electrod cu caracter foarte diferit, ca: formarea pulberilor metalice, probleme de oxidare anodică a substanțelor organice cu aplicații la pile de combustie, mecanismul de coroziune electrochimică a unor aliaje și altele.

Profesorul ION ATANASIU a profesat și a creat de-a lungul a peste cincizeci de ani în Electrochimie, începînd această activitate cînd la noi teoriile electrochimiei și aplicațiile ei practice erau quasinecunoscute.

Prin valoroasa sa activitate științifică, și didactică, profesorul ION ATANASIU și-a adus prinosul la faima științei românești și a contribuit la dezvoltarea industriei noastre electrochimice.

Cursul său de un înalt nivel științific era în același timp clar și ușor de urmărit la fel ca și manualele sale de Electrochimie, primele din România, utilizate și prețuite de multe generații de ingineri și studenți.

Cercetător pasionat și dascăl înnăscut, profesorul ION ATANASIU se bucură de stima și afecțiunea foștilor săi elevi și colaboratori, care îi urează sănătate și încă mulți ani de activitate rodnică.

S. Șternberg și C. Firoiu

CHIMIA LA „EREN'74"

La EREN'74 a fost prezentată dezvoltarea impetuoasă a industriei chimice în 30 de ani de la eliberare, stadiul actual şi perspectiva de viitor în această principală ramură a economiei naţionale.

Producţia globală a industriei chimice creşte în 1975 de 129 de ori faţă de anul 1950, ca urmare a intrării în funcţiune, în actualul cincinal, a 360 de instalaţii noi. Ponderea chimiei în totalul producţiei industriale a ţării creşte de la 3,1% în 1950 la 13,2% în 1975. De asemenea ponderea produselor noi şi reproiectate reprezintă în 1974 circa 25% din volumul întregii producţii realizate de unităţile din sector.

Creşterea productivităţii muncii cu 15% în 1974, comparativ cu 1973, reprezintă una din cele mai ridicate productivităţi din economia naţională. În 1975 productivitatea muncii va fi de 14 ori mai mare faţă de 1950. Potrivit statisticilor mondiale, ponderea ţării noastre în chimia de pe întregul glob creşte de la 0,86% în 1960, la 3,86% în anul 1975; România ocupă în prezent locul 10 în lume la producţia chimică.

În ultimii 25 de ani volumul produselor exportate a crescut de 20 de ori; România livrează peste 700 de produse chimice în aproape 100 de ţări din lumea întreagă. De remarcat este şi faptul că ţara noastră participă anual la peste 50 de expoziţii şi tîrguri internaţionale cu numeroase produse chimice.

În domeniul cooperării internaţionale industria chimică românească desfăşoară o activitate complexă ca partener al industriilor chimice din mai multe ţări. Potenţialul tehnic şi tehnologic a permis construirea de către România a unor însemnate obiective chimice şi de prelucrare a ţiţeiului în ţări, ca: India, Egipt, Iran, Turcia, R.P.D. Coreeană etc.

Au fost create societăţi mixte pentru cooperare în producţie în domeniul chimiei: RIFIL — pentru prelucrarea superioară a fibrelor sintetice şi realizarea de fibre pentru tricotaje; RONIPROT — pentru producerea şi comercializarea de drojdii bogate în proteine, precum şi o serie de societăţi mixte pentru comercializarea produselor chimice şi petroliere: ARCODE (în Anglia), DECOFRA (în Franţa), CONTICHEMIE (în R.F. Germania), ROMITAL şi DALPEX (în Italia), AUROCHEMIE (în Austria), MEROL (în Libia) şi ELPEX (în Grecia). O importanţă deosebită s-a acordat la EREN'74 prezentării aportului adus de Institutul central de cercetări chimice la dezvoltarea ramurilor moderne ale chimiei: industria polimerilor sintetici, îngrăşăminte, medicamente etc. Astfel, în ultimii ani, mai mult de un sfert din producţia chimică a fost realizată în instalaţii construite pe baza cercetărilor proprii. Din cele 360 de instalaţii ce se pun în funcţiune în acest cincinal, 280 se construiesc pe baza proiectelor executate integral în ţară, cu tehnologii elaborate de cercetarea proprie, sau prin reproducerea perfecţionată a unor instalaţii aflate în funcţiune.

Comparativ cu anul 1970, valoarea producţiei chimice obţinute pe baza cercetărilor proprii a crescut în 1973, de la 500 milione lei, la 2000 milioane lei.

În expoziţie au fost prezentate centralele industriale din cadrul M.I.Ch., prima cu care au făcut cunoştinţă vizitatorii fiind Centrala industrială de îngrăşăminte chimice. Aproape 30% din totalul investiţiilor alocate chimiei sînt destinate industriei de îngrăşăminte chimice a cărei producţie globală creşte în 1975 de 4500 ori comparativ cu anul 1950. Au fost prezentate aici produsele modernelor combinate de la Craiova, Turnu Măgurele, Tîrgu Mureş, Piatra Neamţ etc. Au atras atenţia îndeosebi noile produse — îngrăşămintele organo-minerale cu înaltă eficienţă în realizarea unor însemnate sporuri la producţia agricolă.

Centrala industrială de produse anorganice a fost prezentă cu o gamă variată de sortimente şi cu realizări importante. În 1975 circa 65% din producţia de sodă calcinată, 80% din producţia de sodă caustică, 70% din producţia PVC şi întreaga producţie de octanol se vor obţine în cadrul unităţilor centralei de la Rîmnicu Vîlcea. De remarcat că aici se produc şi însemnate cantităţi de antidăunători pentru agricultură. Noutăţi sînt prezente îndeosebi în domeniul valorificării deşeurilor de la obţinerea produşilor cloruraţi: hexacloretan, inhibitor rapid de polimerizare etc.

Producţia de fire şi fibre sintetice a României va creşte de la 4,8 kg/locuitor în 1970 la 8,65 kg/locuitor în 1975, pentru a ajunge la 15 kg/locuitor în anul 1980. În standul Centralei industriale de fibre chimice au fost prezentate exponate atractive prin însuşirile, calitatea şi cromatica lor excepţională, realizate din „Relon", „Melană", „Terom". Vizitatorii au putut afla că la Săvineşti s-au produs recent primele cantităţi de fire din Relon tip covor prezente, într-o gamă coloristică variată, în expoziţie. Fibra polipropilenică este prezentată în alb sau colorată şi sub formă de covoare sau mochete. Alte produse noi: sfoară din vîscoză, Relon poliester, piese pentru industria constructoare de maşini confecţionate din Relon (granule) acid adipic pentru fabricarea materialelor plastice etc.

În standul Centralei industriale de petrochimie şi rafinării, a atras atenţia preocuparea deosebită pentru valorificarea superioară a produselor petroliere în scopul obţinerii cauciucului sintetic, materialelor plastice, negru de fum etc., cu largi utilizări în industrie.

Petrochimiei îi sînt destinate în acest cincinal aproximativ 40% din investiţiile alocate industriei chimice.

Dintre noutăţile existente aici se remarcă îndeosebi produsul OSBF (ortosecundarbutilfenol), utilizat la fabricarea insecticidelor de tip Dibutox si noul sortiment de cauciuc sintetic CAROM 60 — bazat pe tehnologii originale, rod al activităţii cercetătorilor noştri.

Deosebit de rezistent, CAROM 60 se utilizează cu succes la fabricarea încălţămintei.

Bogat reprezentată a fost şi Centrala industrială de prelucrare cauciuc şi materiale plastice. În standuri au fost expuse anvelope a căror producţie creşte de aproape 20 de ori în 1975 faţă de 1950. S-au remarcat noile tipuri de anvelope în construcţia radială cu profil de vară şi profil de iarnă, anvelope cu carcasă nylon pentru autoturisme practicabile pe drumuri de categorii diferite, anvelope cu profil lamelar şi antiderapant cu aderenţă superioară la sol şi anvelope radiale pentru autoturisme fără cameră de aer şi în construcţie metalică, ce asigură randamente sporite în rulaje şi o mare siguranţă în exploatare cît şi o economie de circa 5% combustibil utilizat. De remarcat că pentru autoturismul DACIA sînt produse circa 1 000 de articole din cauciuc şi materiale plastice.

Printre articolele tehnice din cauciuc prezente ca noutăţi se menţionează: repere auto şi pentru locomotive Diesel electrice; produsul original denumit CORIDAN, înlocuitor de tartan pentru piste de atletism; benzi transportoare; covoraşe auto; curele trapezoidale etc. O remarcă importantă: circa 90% din produsele prelucrate din materiale plastice şi cauciuc sînt obţinute pe baza cercetărilor proprii.

Un compartiment de mare atracţie în expoziţie l-a format standurile Centralei industriale de medicamente, cosmetice, coloranţi şi lacuri.

România produce în prezent întreaga gamă de medicamente solicitate de terapeutica modernă. Au fost remarcate îndeosebi produsele originale mult apreciate în ţară şi peste hotare: GEROVITAL H_3 — factor eutrofic pentru stimularea generală a proceselor metabolice; ASLAVITAL — factor regenerator recomandat în tratamentul fenomenelor de îmbătrînire etc. Au fost expuse, de asemenea, produsele originale: PELOX — indicat în tratamentul formelor subacute şi cronice degenerative ale afecţiunilor reumatice; GASTROFIBRAN — utilizat în tratamentul obezităţii; ETO (extract total de ochi) — — activator al proceselor biologice şi stimulator al fenomenelor fiziologice; STREVITAL — tuberculostatic major, indicat în tratamente de lungă durată; BOICIL forte — antalgic general, soluţie injectabilă administrată local în puncte dureroase.

Chimia produce o mare varietate de produse cosmetice dintre care multe sînt prezentate în premieră: pudră compactă şi ruj de buze din gama Farmec-Lux; parfum Miraj; gamele de cosmetice româneşti originale „Gerovital", „Pellamar", „Pelox". Ultimele două au fost distinse în acest an cu medalii de aur la Tîrgul internaţional de chimie de la Bratislava. Sînt remarcate, de asemenea, noile produse din gamele „Femina",

„Bob", „Adam", „Herba". Interes prezintă şi noile sorturi de săpun de toaletă şi baie : Mamaia, Roxana, Margareta, Perla-bănăţeană, Laura etc. Gama detergenţilor granulaţi şi lichizi, cunoscuţi şi unanim apreciaţi DERO, DEVAL, PERLAN, TIM, s-a îmbogăţit cu noi produse speciale denumite „POLI" utilizate pentru curăţirea mobilei, a obiectelor din materiale plastice, sticlă etc. DERO SPECIAL'74 este un detergent special, cu spumare reglabilă pentru maşina de spălat rufe.

Chimia produce circa 2500 tipuri de lacuri şi vopsele, 800 tipuri de cerneluri pentru imprimare, 400 coloranţi. Dintre noutăţi se menţionează: coloranţi MELACRIL pentru fibra Melana, pigmenţii destinaţi fibrelor celulozice şi poliesterilor, STRALEX — înălbitor optic etc.

Pe o platformă exterioară, chimia a prezentat utilaje şi aparatură de automatizare realizate în unităţi proprii dintre care, de un interes deosebit se bucură: gama de armături turnate, conductele emailate, rezervoarele, vasele şi tuburile confecţionate din poliesteri armaţi cu fibre d- sticlă etc.

Un alt punct de atracţie pentru vizitatori a fost bazinul cu apă de lîngă pavilion, unde s-au prezentat bărci din material plastic, uşor transportabile şi practice, fabricate la Întreprinderea de prelucrare a maselor plastice — Buzău.

Vizitatorii au părăsit pavilionul chimiei cu o puternică impresie despre dezvoltarea, fără precedent, a industriei chimice în ultimii 30 de ani, despre efectele pozitive determinate de chimie în dezvoltarea tuturor sectoarelor vieţii economice.

Lucrările mesei rotunde „Echilibre lichid — vapori"

Prin organizarea mesei rotunde cu tema „echilibre lichid — vapori", colectivul de specialitate din cadrul Institutului de cercetări şi proiectări tehnologice pentru rafinării şi instalaţii petrochimice" (I.C.P.R.P.) din Ploieşti a urmărit crearea unui cadru corespunzător informării reciproce nemijlocite a specialiştilor care lucrează în domeniul studiului soluţiilor în general, şi al echilibrelor lichid-vapori în special şi dezbaterii critice a rezultatelor cercetărilor în acest domeniu, pentru înlesnirea aplicării rezultatelor valoroase. Prima întîlnire de acest fel, organizată la Ploieşti în mai 1971, în colaborare cu Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor, a fost condusă de profesor dr. *V. I. Robu* din partea Institutului de petrol şi gaze şi s-a bucurat de participarea unui mare număr de specialişti din institutele de învăţămînt superior, centrele de cercetare şi institutele de proiectare. Discuţiile au fost purtate pe marginea referatului de sinteză prezentat de dr. ing. *Francisc A. Gothard* din partea I.C.P.R.P. şi a expunerii asupra aparaturii experimentale respectiv a ecuaţiilor algebrice pentru corelarea datelor de echilibru lichid-vapori, prezentate de conf. dr. ing. *E. Danciu* din partea Institutului politehnic din Bucureşti. Discuţiile au relevat utilitatea acestui mod de cunoaştere reciprocă a activităţii cercetătorilor, ca formă eficientă pentru promovarea aplicaţiilor practice, excluderea paralelismelor şi stimularea iniţiativei în abordarea unor căi noi.

Răspunzînd interesului manifestat de participanţii la prima masă rotundă, a fost organizată la data de 15 iunie 1972 la Ploieşti a doua întîlnire, care s-a bucurat de o participare mai largă a specialiştilor şi din unităţile productive şi institutele de cercetare.

Această întîlnire a fost condusă de profesor dr. ing. *D. Săndulescu* din partea Institutului de petrol şi gaze, prezentîndu-se trei lucrări: „Orientări recente în fundamentarea proceselor de separare prin rectificare" de dr. ing. *Francisc A. Gothard;* „Studiul termodinamic al sistemelor de electroliţi" de dr. ing. *D. Topor* din partea Centrului de chimie fizică a Academiei R.S.R. şi „Studiul soluţiilor prin metoda difuziei luminii" de prof. dr. ing *D. Săndulescu.* Discuţiile care au urmat, au reliefat necesitatea promovării cercetărilor teoretice pentru a se putea soluţiona la un nivel calitativ corespunzător şi în timp util problemele care apar în dezvoltarea industriei noastre chimice, orientarea acestora în direcţia studiului soluţiilor formate din componenţi polari şi generalizarea calculelor pentru sisteme multicomponente în vederea proiectării instalaţiilor de mare capacitate prin metodele de calcul din taler în taler. Elaborarea metodologiilor noi, mai ales a celor bazate pe măsurători de călduri de amestecare şi folosirea intensivă a calculatoarelor, pot asigura şi eficienţa superioară în obţinerea datelor fundamentale necesare proiectării instalaţiilor noi, faţă de eficienţa metodologiilor clasice.

A treia masă rotundă pe această temă a avut loc la Ploieşti la data de 18 aprilie 1973. Lucrările au fost conduse de prof. dr. doc. *Rodica Vîlcu* din partea Universităţii Bucureşti, prezentîndu-se un număr de 9 lucrări: „Tensiuni de vapori în sisteme binare de neelectroliţi" (*R. Vîlcu* şi *Z. Cenuşe*), „Coeficienţi de virial la gaze şi vapori prin metoda variaţiei temperaturii" *(R. Vîlcu, şi I. Găinar)* şi „Funcţii termodinamice de exces în soluţii apoase ternare de electroliţi" *(R. Vîlcu şi F. Irinei)* din partea Universităţii din Bucureşti, „Presiuni de vapori şi asociaţii moleculare la halogenuri alcalinoteroase *: (L. Topor)* şi „Studii calorimetrice la Centrul de chimie fizică din Bucureşti, *(D. Marchidan)* din partea Centrului de chimie fizică din Bucureşti, "Determinarea proprietăţilor termodinamice de exces a soluţiilor de hidrocarburi aromatice în etilenglicoli prin metoda difuziei Rayleigh„ *(P. Volatie, D. Săndulescu, şi M. Giurgea)* din partea Institutului de petrol şi gaze, „Echilibrul lichid-vapori în sistemul 1-butenă — 1,3-butadienă — acetonitril" *(I. Antonescu, R. Lipkovics, şi M. Mihăilescu)* şi „Studiul echilibrelor lichid-vapori pe baza proprietăţilor de exces. 8. Calculul parametrilor Wilson din călduri de amestecare" *(Fr. A. Gothard, D. Breban şi M. Ciobanu)* din partea I.C.P.R.P.—Ploieşti. Lucrările prezentate au evidenţiat continuitatea preocupărilor colectivelor de cercetare participante la aceste întîlniri în direcţiile în care s-au specializat, iar discuţiile purtate pe marginea lucrărilor s-au referit la numeroase detalii experimentale şi de tehnică de calcul, conferind mesei rotunde un caracter de întîlnire de lucru deosebit de rodnică

În acest an, masa rotundă pe tema echilibre lichid — vapori, aflată la cea de-a 4-a ediţie, a avut loc la Ploieşti în ziua de 24 aprilie. Lucrările au fost conduse de dr. ing. *Francisc A. Gothard* şi s-au bucurat de o numeroasă participare din partea catedrelor de specialitate, a centrelor de calcul şi a institutelor de cercetări şi proiectări. Au fost prezentate un număr de 7 lucrări: „Entalpii în fază lichidă şi fază de vapori la saturaţie în amestecuri multicomponente" *(E. Sălăgean)* şi „Asupra corelaţiei energie liberă de exces — entalpie liberă de exces *(Z. Cenuşe)* din partea Universităţii din Bucureşti, „Determinarea coeficienţilor de activitate din proprietăţi fizice ale componenţilor puri' *(I. Antonescu, R. Lipkovics,* şi *M. Mihăilescu)*, „Condiţiile de compatibilitate şi metode de estimare a parametrilor în ecuaţiile Wilson şi NRTL" *(M. Ciobanu, şi Fr. A. Gothard)*, "Valori maxime în variaţia volatilităţilor relative în funcţie de compoziţia fazei lichide" *(D. Breban, şi Fr. A. Gothard)*„ „Ecuaţie Rackett cu doi parametri ajustabili pentru calculul volumelor molare ale lichidelor saturate" (M. *Ciobanu, Fr. A. Gothard* şi *N. Miu)* şi „Principalele programe de calcul folosite în studiul echilibrelor lichid-vapori în cadrul I.C.P.R.P. " *(A. Florenţiu, G. Sorescu, V. Dumitraşcu, G. Panaitescu, G. Andreescu* şi *Fr. A. Gothard)* din partea I.C.P.R.P.—Ploieşti. Discuţiile purtate au scos în evidenţă contribuţia mesei rotunde la propagarea metodelor moderne de cercetare şi difuzia de idei în această ramură a chimiei fizice aplicate în ţară, stimulînd cercetarea fundamentală orientată spre rezolvarea problemelor actuale. Ca urmare a propunerilor făcute de participanţi, se intenţionează publicarea principalelor comunicări prezentate în coloanele Revistei de Chimie, începînd cu nr. 1/1975.

Pregătind cea de-a 5-a ediţie a acestor întîlniri, organizatorii doresc să mulţumească şi pe această cale celor care au pus la dispoziţia participanţilor cu generozitate mijloacele materiale necesare şi celor care, prin participarea lor cu lucrări sau la discuţii, au ridicat aceste întîlniri la nivelul sesiunilor ştiinţifice anuale pătrunse de exigenţă ştiinţifică şi spirit profesional.

PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Procedeul Goulding — Pennzoil de fabricare a fosfaților de potasiu.

2. Metode de obținere a hidrogenului din apă.

3. Tratarea gazelor acide — Regenerarea soluțiilor epuizate de la sistemele de desulfurizare.

4. Esterii folosiți pe scară largă descoperiți a fi toxici.

5. Sisturile bituminoase surse de materii prime pentru petrochimie.

6. Un explosiv nou care înlocuiește dinamita

7. Scurte știri

1. *Fosfații de potasiu, termen în care sînt incluși atît orto, cît și polifosfații, reprezintă sursa cu cel mai ridicat conținut în elemente nutritive, cu mult mai mult decît fosfații de amoniu sau calciu.*
În plus, acestea au și cel mai scăzut indice salin, ceea ce favorizează germinarea.
Fosfații de potasiu utilizați în industria detergenților se fabrică din acid fosforic și hidroxid de sodiu, ceea ce pentru îngrășăminte reprezintă o cale complet neeconomică. Marea majoritate a procedeelor de fabricare a fosfaților de potasiu pentru îngrășăminte pleacă de la acid fosforic și clorură de potasiu, dar acestea prezintă o serie de dezavantaje.
Aceste dificultăți au fost rezolvate de către Goulding Fertilizers and Pennzoil, printr-o reașezare a fazelor procesului. În acest caz, prima operație este reacția clorurii de potasiu cu acidul sulfuric, cu formarea bisulfatului de potasiu, în loc de roca fosfatică și acidul sulfuric, care, în cea de a doua fază, reacționează cu roca fosfatică (în loc de a reacționa acidul fosforic cu clorura de potasiu).
Utilizînd un exces de acid sulfuric și temperaturi pînă la 125°C, este posibilă utilizarea echipamentului convențional.
Acidul clorhidric produs secundar este recuperat sub formă de gaz și constituie o excelentă materie primă la o instalație Kel — Chor pentru producerea clorului sau la o fabrică de oxiclorurare, în vederea obținerii dicloretilenei.
În procedeul amintit, filtratul de la instalația de acid fosforic este un amestec de $K H_2PO_4 — H_3PO_4$ *de compoziția 0-30-10, ceea ce reprezintă un maximum ce se poate obține cu roci nord-africane.*
Pentru separarea fosfaților de potasiu din amestecul arătat, a fost ales procedeul de precipitare prin adaos de metanol, după ce filtratul de $K H_2PO_4 — H_3PO_4$ *a fost concentrat, în prealabil, pînă la un conținut de substanțe solide dizolvate de 50—60%.*
Suspensia de cristale formată la adăugarea metanolului este centrifugată, iar cristalele, spălate și uscate, în vederea obținerii fosfatului monobazic de potasiu de tipul 0-47-31, comercializat sub denumirea de Marina salt sau K — Phos. Prelucrînd în continuare acest produs, se pot obține sorturile: K — Phos amonizat 5-45-30 sau K — Poli 0-50-40.
Metanolul se îndepărtează prin stripare din soluția limpede separată la centrifugare și se recirculă în proces, iar acidul fosforic rezultat de 54%, ce conține și 2% K_2O, *poate fi utilizat la fabricarea îngrășămintelor lichide, prin evaporare dînd acid superfosforic.*
Se afirmă că pierderile de K_2O *și* P_2O_5 *sînt de circa 5%. Costurile de separare a K — Phos-ului din amestecul de* $K H_2PO_4 — H_3PO_4$ *sînt de 10—12 dolari/t de* P_2O_5.

2. *Pe linia rezolvării penuriei de energie și de găsire a noilor materii prime energetice, în momentul de față se pare că hidrogenul prezintă cele mai multe avantaje: este gaz, se găsește (sub formă de apă) în cantități nelimitate, iar prin ardere, nu ridică probleme de poluare.*
Valoarea sa calorică, de circa 3 900 kcal/m³, este de numai o treime din cea a gazului natural, dar, ținînd seama de densitatea sa scăzută, raportată la greutate, este mult mai mare. Acest lucru este foarte important pentru depozitare și transport.
Din cauza volumului mare de hidrogen necesar pentru a produce o energie dată, capacitatea compresorului este de aproape 3,8 ori mai mare decît în cazul gazelor naturale, iar puterea acestuia, de 5,5 ori. În consecință, costurile cresc cu, 150—250%.
Hidrogenul poate fi depozitat în vase răcite, dar, datorită punctului său foarte scăzut de fierbere (—252,5°C), această metodă nu poate fi aplicată pentru cantități mari. În cazul cantităților mici, a fost cercetată metoda descompunerii termice a unor hidruri metalice, sau a hidrurilor unor compuși intermetalici ca, de exemplu, Ni_5La. *Regenerarea hidrurilor se realizează ușor prin expunerea acestora la hidrogen timp de cîteva minute și cîteva atmosfere.*
Cu îmbunătățirile ce pot fi aduse, electroliza apei pare a fi, în momentul de față, metoda cea mai potrivită de fabricare a hidrogenului. Celulele de electroliză cele mai mari din Statele Unite consumă circa 55 kwh/kg de hidrogen, iar investiția specifică este de circa 200 dolari/kg — zi. Aceste valori pot fi reduse la circa 44 kwh și respectiv, 110 dolari.
O descoperire recentă și care a fost aplicată cu succes de N A S A, în cadrul programului de cercetări spațiale, o constituie celula cu electrolit solid. Acesta constă dintr-un polimer al acidului sulfonic perfluorurat, care, prin umezire cu apă, are o conductivitate ridicată.
Descompunerea termică a vaporilor de apă necesită o temperatură de circa 2 500°C, ori, pînă în momentul de față, nu există un asemenea reactor nuclear.
Au fost propuse o serie de metode termochimice și cercetările în acest domeniu continuă. Dintre cele mai avansate ca realizare se menționează Mark I, aparținînd societății EEC Ispra, și procedeul american al Institutului de tehnologie a gazelor.
În primul procedeu au loc următoarele reacții chimice, și anume:

$$CaBr_2 + 2\ H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2\ HBr \quad (730°C)$$
$$HBr + Hg \rightarrow HgBr_2 + H_2 \quad (250°C)$$
$$HgBr_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaBr_2 + H_2O + HgO \quad (100°C)$$
$$HgO \rightarrow Hg + 1/2\ O_2.$$

Dezavantajul principal îl constituie folosirea HBr, *deosebit de corosiv, și a mercurului sub formă de vapori, extrem de toxic.*
Temperaturile de lucru pot fi ușor realizate într-un reactor nuclear.
În cazul celei de a doua metode, este necesară o sursă de carbon:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad (700°C)$$
$$CO + Fe_3O_4 \rightarrow C + 2\ Fe_2O_3 \quad (250°C)$$
$$3\ Fe_2O_3 \rightarrow 2\ Fe_3O_4 + 1/2\ O_2 \quad (1.400°C)$$

Temperatura necesară regenerării tetraoxidului triferic este mult prea mare și nu poate fi obținută în reactoarele nucleare.

3. *Majoritatea instalațiilor care recuperează sulful elementar din gazele acide aplică unul din cele două principii care stau la baza acestor tehnologii. Într-unul din cazuri, sulful, care se găsește de obicei, sub formă de hidrogen sulfurat cu mici cantități de compuși organici cu sulf, este absorbit într-o soluție care circulă în sistem, din care apoi este separat printr-un tratament simplu, de exemplu, stripare. Compușii de sulf degazați sînt în continuare, convertiți în sulf elementar prin combustie parțială și reacție catalitică în instalații de tip Claus. În cel de al doilea caz, compușii de sulf sînt absorbiți într-o soluție care-i oxidează la sulf elementar. Componenții oxidanți ai soluției sînt regenerați prin tratare cu aer. Acest din urmă principiu stă la baza unor procedee, între care sînt incluse procedeele Stretford și Takahax, care se aplică cu precădere fie la volume reduse de gaze, fie la gaze ce conțin și cianuri alături de sulf, acestea reținîndu-se împreună. Din păcate, reacțiile care au loc între soluția de spălare și cianuri sînt ireversibile, ceea ce necesită rezolvarea unor probleme de poluare, de data aceasta cu efluenți lichizi.*
Soluția de spălare, în cazul procedeelor Takahax și Stretford, conține doi componenți principali, și anume: carbonat de sodiu, care reacționează cu hidrogenul sulfurat, pentru a forma hidrosulfit de sodiu, și un catalizator pentru oxidare, care, pentru primul procedeu, este 1,4-naftachinon-2-sulfonat de sodiu și, în metoda Stretford, un amestec de metavanadat de sodiu și antrachinon-2-7 disulfonat de sodiu.
Au fost aleși acești oxidanți, datorită vitezei mari de a oxida hidrosulfura de sodiu în sulf elementar.
În condițiile de lucru aplicate, ionii de sulf și sulfiți existenți în suspensie în soluția de spălare reacționează cu acidul cianhidric, pentru a forma ioni tiocian. Acestea duc la reducerea activității oxidante a sărurilor din soluție.
Pentru a reduce la minimum reacțiile de „otrăvire" a soluției, este necesar ca gazele ce intră la spălare să conțină cît mai puțin oxigen liber. Totuși, evitarea

reacțiilor ireversibile dintre soluția de spălare și compușii cian nu este posibilă și atunci apare ca necesară regenerarea periodică a acesteia, întrucît deversarea ca atare în canalizare nu este posibilă.
Societatea niponă Nittelsu Chem. Engineering a pus la punct un sistem care prevede arderea soluțiilor, cu recuperarea sărurilor de sodiu, în vederea recirculării, eliminîndu-se complet efluenții lichizi.
Soluția epuizată de la instalația de desulfurizare este alimentată într-un evaporator unde se concentrează sub vid, la 60°C, pînă la un conținut de 50% substanțe solide. De aici, trece într-un incinerator, unde, la 850°C și în prezența gazelor de combustie, obținute prin ardere, în absența oxigenului în proporție de 20—30% față de stoechiometric, sărurile de sodiu sînt convertite în carbonat — bicarbonat de sodiu, care se recirculă.
Instalația de 200 000 m³/zi construită în Japonia pentru Nippon Steel a costat 1,2 mil. dolari.

4. Esterii biciclici ai fosforului, folosiți intensiv în studii de spectroscopie și în sinteza compușilor organo-metalici au fost găsiți a fi extrem de toxici pentru șoareci.
Cercetătorii de la Universitatea Berkeley din California au arătat că, cel puțin șase dintre acești compuși sînt de cîteva ori mai toxici decît paration sau diizopropilfluorofosfatul (D F P), doi esteri toxici de fosfor folosiți ca insecticide și gaze de luptă. Derivații 4-izopropil, sub formă de fosfați și fosfiți, sînt de 30 de ori mai toxici decît paration și diizopropilfluorofosfatul pe șoareci.
Dr. J. G. Verkade, cel care a sintetizat primul această clasă de produse și cu care a lucrat mai bine de 20 ani, este foarte categoric în legătură cu influența acestor produse asupra sănătății oamenilor.
El apreciază că peste 100 de laboratoare ar putea să lucreze cu compuși din această clasă, poate fără precauțiuni adecvate pentru securitatea cercetării.
Derivatul 4-etilfosfitul, care este de cinci ori mai toxic decît paration, este folosit pe scară industrială în sinteza produselor organo-metalice ca aductant de ozon.

5. În căutarea de materii prime pentru petrochimie, șisturile bituminoase canadiene se află în atenția unor firme japoneze.
Societatea Mitsubishi propune întocmirea unui studiu de exploatare în comun cu Great Canadian Oil Sonds (GCOS) care produce petrol din șisturile bituminoase din Athabasca. Studiul va avea în vedere două mari probleme, și anume: noi metode ieftine de exploatare a șisturilor de adîncime și construirea unui complex petrochimic mamut pentru producerea de olefine și produse adiacente, utilizînd ca materie primă gudronul obținut din șisturi.
Se propune construirea inițială a unei fabrici de 300 000 t/an etilenă ce urmează să se extindă la 500 000 t.
Mitsubishi Metal Ind., specializată în prelucrarea cuprului, se va ocupa de forarea la adîncimi, iar Great Candian Oil Sadnds, de aprovizionarea fabricii de conversie de la Fort Mc. Murray — Athabasca. Aceasta are o capacitate zilnică proiectată de 45 000 barili de petrol din șisturi bituminoase exploatate la suprafață, dar în ultima vreme s-au produs aproximativ 50 000 barili. Se prevede o mărire a capacității la 65 000 barili/zi. O parte relativ mare din șisturi se află la adîncimi mari.
S-au discutat o serie de tehnologii de exploatare, dar s-au considerat că sînt neeconomice.

★

6. La începutul anului 1974, s-a anunțat că Du Pont va renunța la producerea dinamitei pînă la sfîrșitul anului 1976, putîndu-și astfel concentra eforturile pentru producerea noilor cartușe cu gel de apă explosiv Tovex.
Se apreciază că pînă în anul 1980 dinamita va dispărea de pe piața americană, exceptînd cîteva produse speciale.
Se afirmă că Tovex prezintă o securitate mult mai mare la aceleași performanțe și că substanța explosivă din Tovex, azotatul de monometilamină, încercată încă din 1970, este superioară substanței explosive din dinamită, nitroglicerina.
Se susține că Tovex ar fi mult mai rezistent la detonări accidentale, iar expunerea la substanța explosivă din Tovex nu produce puternicele dureri de cap pe care le cauzează nitroglicerina.
Totodată, materialele-suport pentru noua substanță explosivă pot avea orificii mult mai mici decît cele necesare pentru celelalte geluri de apă și paste explosive.
Du Pont a transformat deja 25% din producția sa de dinamită în Tovex și se așteaptă, totodată, să-și întărească poziția pe piața de cartușe explosive prin această noutate. Tovex va fi fabricat în patru instalații. Nu vor exista probleme cu materia primă, întrucît monometilamina este un produs Du Pont.
Cartușele Tovex se vor livra în două tipuri de ambalaj: ambalate în folie de material plastic și în folie de material plastic și înveliș de hîrtie. Tovex poate fi detonat cu același detanator ca și pentru dinamită.
Această retragere a firmei Du Pont de pe piața dinamitei vine la mai puțin de un an de la abandonarea producției de pulbere neagră.

★

7. O nouă tehnologie de ultrafiltrare, pusă la punct în S.U.A., își va găsi aplicații largi în îmbunătățirea unor procese industriale și de denocivizare a apelor reziduale din industria de automobile, textilă, metalurgică și altele. Noul sistem, numit Ucarsep, separă uleiurile și alte impurități din ape reziduale cu ajutorul unui tub carbon, cășerat în interior cu o membrană permeabilă. Avantajul acestor tuburi constă în înlocuirea tuburilor similare din material plastic cu materiale anorganice, mai rezistente la condiții de pH și temperatură mai severe.

★

În Bavaria (R.F.G.) se întreprind studii asupra degradării biologice a ierbicidelor și fungicidelor. S-a putut demonstra inactivarea acestora cu ajutorul unor microorganisme din sol. Metaboliții obținuți au fost mult mai puțin toxici pentru organismele de testare decît substanțele inițiale. Scopul principal al cercetărilor este degradarea totală a metaboliților și realizarea autopurificării biologice a solului.

★

În Anglia se fac încercări pentru folosirea metanolului drept combustibil.
Astfel de încercări au fost făcute și cu 30 de ani în urmă, rezultatele lor însă nu pot fi transpuse pe tipurile actuale de motoare, mult modificate în această perioadă.
Dacă testele vor avea succes, se prevede un debușeu imens pentru firmele producătoare de metanol.

★

În R.F.G. s-a introdus controlul federal al poluării chimice și sonore a aerului, în locul controlului local existent. Acest nou sistem ține seama de nivelul actual al tehnicii. Printre standardele de emisie-limită adoptate, cele mai importante sînt: 0,3 mg/m³ aer pentru cloruri; 1 mg/m³ pentru oxizi de azot; 0,4 mg/m³ pentru bioxid de sulf; 0,15 mg/m³ pentru hidrogen sulfurat.

★

În S.U.A. se prevede pornirea unei acțiuni guvernamentale, evaluată la un cost de 5,2 mil. dolari, care să aibă ca scop realizarea unei metode de identificare a explozivilor, înainte și după folosire. Sistemul ar consta, în principiu, în adăugarea uneia sau mai multor substanțe în timpul producerii explosivilor, care să permită identificarea producătorului, data fabricării și numărul de lot.
Reacția inițială a industriei chimice la standardele privind efluenții, propuse de Agenția pentru Protecția Mediului (EPA) pentru 12 poluanți toxici neincluși de companiile chimice în listele lor a fost de a le califica ca strigent de nerealiste.
Chimicalele pentru care agenția amintită a propus standarde pentru efluenți sînt: aldrinul, dieldrinul, benzidina și sărurile sale, cadmium și toți compușii acestuia, cianurile și toți compușii cianici, mercurul și compușii săi, endrinul, toxafenul, bifenilii policlorurați, DDT-ul, DDD-ul și DDE-ul.

★

În cadrul simpozionului privind engineering-ul enzimelor, s-a afirmat că urme de impurități pot fi îndepărtate din enzime prin cromatografie. Aplicațiile posibile includ îndepărtarea deoxiribonucleozei din ribonucleoză și vice-versa și izolarea proteazei care poate cauza reacții secundare nedorite și pierderea activității în procese ce implică enzime neproteolitice.

★

Se afirmă că anticorpii imobilizați pot să izoleze antigenii hepatici din plasma sîngelui, cu o probabilitate de mai puțin de o particulă per m³ de plasmă. S-a observat că mai puțin de 10^4 particule de antigen pot cauza infecția și că metodele curente de radioimunizare nu sînt eficiente decît în proporție de 50%.
Costul estimat pentru tratamentul cu anticorpi este de 2—4 dolari per litru de plasmă.

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Industria chimică din Iugoslavia se află în plină dezvoltare. Conform prevederilor actualului plan cincinal, indicele mediu anual de creștere al producției acestei ramuri industriale este de 12%. Pe subramuri, acest indice are valori diferite, cele mai mari fiind atinse de industria petrochimică. Pentru dezvoltarea acestei subramuri, în Iugoslavia s-au efectuat ample studii de perspectivă care au determinat necesarul de produse petrochimice pînă în anul 1985. Astfel, în anul 1975 necesarul de etilenă este estimat la 200 000—250 000 t, cel de clorură de polivinil la 130 000 t, cel de polietilenă de înaltă presiune la 80 000 t, cel de polistiren la 30 000 t, iar cel de fibre sintetice — poliamidice, poliesterice și poliacrilice — la 30 000 t anual.

Pentru anul 1980, pe baza aceloraşi studii de prognoză rezultă un necesar de etilenă între 400 000 și 500 000 t, un necesar de hidrocarburi aromatice de 150 000 t și un necesar de cauciuc sintetic de 50 000 t/an.

Producția de produse petrochimice a început în Iugoslavia în anul 1963, cînd a fost pusă în funcțiune, la Zagreb, o platformă petrochimică, cu următoarele capacități de producție: polietilenă 14 500 t/an, stiren 8000 t/an, polistiren 6000 t/an, fenol 6000 t/an, acetonă 3500 t/an, precum și alte produse (25 000 t/an). O a doua platformă petrochimică, realizată pe bază de credite de la Banca internațională de dezvoltare, a fost pusă în funcțiune tot în anul 1963, la Pancevo, folosind ca materie primă gazul metan dintr-un zăcămînt amplasat la o distanță de 40 km de platforma uzinei. În paralel, s-a construit și o rafinărie. Pe bază de gaz metan, s-au construit instalații cu o capacitate de producție de 360 000 t/an, calcamonsalpetru cu un conținut în azot de 20,5%.

Rafinăria de la Pancevo, care a dispus de o capacitate de prelucrare de 1,3 mil. t. țiței, la începutul anului 1970, va dispune de o capacitate de prelucrare de 4,3 mil. t în anul 1975. Cea mai veche rafinărie din Iugoslavia, înființată în anul 1892, a fost reconstruită și extinsă la o capacitate de prelucrare de 2,5 mil. t/an.

O altă rafinărie amplasată la Sisak dispune de o capacitate de prelucrare de 3,5 mil. t, iar rafinăria de la Rijeka Vrinje dispune de o capacitate de prelucrare de circa 4 mil. t/an. Cea de a cincea rafinărie a Iugoslaviei, amplasată la Novi Sad, dispune, pentru moment, de o capacitate de prelucrare de numai 600 000 t/an.

Capacitatea totală de prelucrare a rafinăriilor din Iugoslavia va crește de la 13 mil. t țiței anual în 1973 la 24 mil. t în anul 1978. Întrucît extracția de țiței a Iugoslaviei este de sub 4 mil. t, capacitatea de prelucrare a rafinăriilor a fost asigurată prin import de țiței din Libia, Algeria, Irak și Uniunea Sovietică.

Pînă în anul 1975, ca urmare a dezvoltării celor două centre petrochimice, se fac mari investiții în industria petrochimică, pentru a pune în funcțiune o instalație de piroliză a benzinei, cu o capacitate de producție de 200 000 t/an, o instalație de polietilenă de presiune medie de 45 000 t/an, o instalație de polietilenă de înaltă presiune de 50 000 t/an și o instalație de clorură de polivinil de 40 000 t/an.

Pentru realizarea acestor instalații, statul iugoslav a acordat 40% din fonduri, pentru restul de 60% fiind obținute credite din străinătate, în principal, din S.U.A.

Instalația de piroliză este livrată de firma Stone Webster din S.U.A., cele de clorură de vinil, policlorură de vinil și de polietilenă de presiune medie de firma Foster Wheeler, iar cea de polietilenă de înaltă presiune de firma Crawford-Russell. Procedeele folosite în aceste instalații sînt următoarele: pentru clorura de vinil monomer și policlorura de vinil, procedeul Stauffer Chemical, pentru polietilena de înaltă presiune, procedeul Phillips-Petroleum, iar pentru polietilena de medie presiune, procedeul National Distillers and Chemical Corp.

În afara acestor instalații, noi capacități de producție pentru fabricarea de polimeri sînt prevăzute și pe alte platforme. Printre acestea figurează o instalație de 10 000 t/an alcool polivinilic, o instalație de 14 000 t/an polietilenă de înaltă presiune și o instalație de 36 000 t/an polistiren. Instalația de alcool polivinilic se construiește cu concursul firmei Hoechst, iar cea de polietilenă de înaltă presiune cu ajutorul firmei ICI. Instalația de polistiren se construiește cu ajutorul firmei Dow Chemical.

În tabela următoare se indică, în mii t, dinamica estimată a producției pînă în anul 1985, pentru principalele produse petrochimice:

	1975	1980	1985
Materiale plastice, din care:	350—450	600—900	900—1400
clorură de polivinil	100—120	170—250	260—380
poliolefine	90—130	180—260	270—400
alte produse,	140—175	210—340	340—560
Cauciuc sintetic, din care:	50	70	95
cauciuc butadienstirenic	30	35	45
cauciuc polibutadienic	15	25	35
butil cauciuc	5	10	15
Fibre sintetice, din care:	40	65	90
fibre poliamidice	10	15	20
fibre poliacrilice	13	20	30
fibre poliesterice	15	25	35
alte fibre	2	5	5

Industria de cauciuc sintetic este o ramură nouă în Iugoslavia, ramură care se construiește în cursul actualului plan cincinal, în vederea acoperirii necesarului industriei de anvelope, pentru care, pînă în prezent, s-a recurs la import.

În ceea ce privește fibrele sintetice pînă în prezent acestea au avut o pondere redusă în producția totală de fibre chimice. Astfel, în anul 1972 dintr-o producție totală de fibre chimice de 76 984 t, fibrele celulozice au reprezentat 63 865 t, iar cele sintetice 13 119 t. Din acestea, 9 715 t au reprezentat fibrele acrilice, iar restul de 3404 t, fibrele poliamidice. În cursul anului trecut au fost construite două instalații pentru fabricarea a 5000 t/an fibre și 2000 t/an fire poliesterice cu concursul firmei Uhde din R. F. Germania pe baza procedeelor Hoechst, această firmă a livrat și licența pentru fabricarea dimetiltereftalatului și a etilenglicolului. Amîndouă instalațiile sînt amplasate la Banja Luka. O altă instalație cu o capacitate totală de 14 000 t/an fire și fibre, se construiește la Strumica, în Macedonia, pe baza licenței firmei Du Pont de Nemours.

Fibrele poliamidice au început să fie fabricate în Iugoslavia, în anul 1966, prin punerea în funcțiune a unei instalații de fibre policaprolactamice la Ljubliana, cu o capacitate de producție de 1150 t/an, livrată de grupul vest-german Henschel, pe baza licenței firmei Vickers-Zimmer. O a doua instalație similară, cu o capacitate de producție de 2000 t, a intrat în funcțiune, în anul 1969, la Prizren, pe baza aceleiași licențe. În ceea ce privește producția de poliuretani, aceasta va atinge, în acest an, 14 000 t, ca urmare a punerii în funcțiune a unei instalații de 2000 t/an la Kratovo, aceasta constituind cea de a cincea instalație de spume poliuretanice din Iugoslavia.

Pentru asigurarea cu materii prime a noilor capacităţi de producţie din industria petrochimică, în Iugoslavia se fac importante investiţii, în paralel şi în industria chimică anorganică. Astfel, la Tuzla în Bosnia, în anul 1975, se va pune în funcţiune o instalaţie de electroliză, cu o capacitate de producţie de 36 000 t/an clor, 40 000 t/an hidroxid de sodiu sub formă de soluţie de 50% şi 18 000 t/an acid clorhidric. Această instalaţie este realizată în cooperare cu firma canadiană Chemetics International. Pe aceeaşi platformă, se construieşte şi o instalaţie de detergenţi, cu o capacitate de producţie de 51 000 t/an.

Industria chimică din Uniunea Sovietică a cunoscut, în anul 1973, un indice de creştere al producţiei mai mare decît în anul 1972, cele mai mari sporuri de producţie obţinîndu-se la antidăunători, materiale plastice, fibre sintetice şi detergenţi. Volumul producţiei industriei chimice şi petrochimice din anul 1973 a marcat o creştere de 11% în raport cu anul 1972, în timp ce în acest din urmă an, indicele de creştere al aceleiaşi producţii, faţă de anul 1971, a marcat o creştere de 9%.

În comparaţie cu aceşti indici, producţia globală industrială a Uniunii Sovietice a crescut, în anul 1973, cu 7,4% faţă de anul 1972, în timp ce în acest din urmă an ea a crescut cu 6,5% faţă de anul 1971.

Ca indice de creştere pe ramură în anul 1973, în Uniunea Sovietică, industria chimică a ocupat locul al doilea, după industria construcţiilor de maşini, care a atins un indice de creştere a producţiei de 12%.

În tabela următoare se indică în mil. t evoluţia producţiei în anii 1972 şi 1973 pentru principalele resurse energetice şi pentru produsele reprezentative ale industriei chimice şi petrochimice:

Produsul	1972	1973	Indice de creştere, %
Ţiţei	394	421	6,9
Gaze naturale, miliarde m^3	221	236	6,8
Energie electrică, miliarde kWh	858	915	6,6
Cărbuni	655	668	2,0
Acid sulfuric	13,700	14,800	8,0
Carbonat de sodiu	3,850	4,100	6,5
Hidroxid de sodiu	1,900	2,000	5,3
Îngrăşăminte chimice (100% substanţă activă)	15,900	17,400	9,4
Antidăunători (100%)	0,173	0,200	15,6
Materiale plastice	2,035	2,300	13,0
Fibre chimice	0,746	0,830	11,3
Detergenţi	0,545	0,608	11,6

În ceea ce priveşte producţia de ţiţei, aceasta se prevede a spori în anul 1974 la 460 mil. t. Din această cantitate, 116,2 mil. t, respectiv circa 25%, urmează să fie extrasă din zăcămintele din vestul Siberiei, care, din punctul de vedere al rezervelor, au devenit cele mai importante zăcăminte de ţiţei ale Uniunii Sovietice. Exploatarea acestor zăcăminte a început în anul 1965, cînd s-a extras 1 mil. t. Extracţia a crescut rapid la trei mil. t în anul 1966, 31,4 mil t în 1970 şi, respectiv, la 62,7 mil. t în anul 1972. Pentru anul 1975 se prevede ca extracţia de ţiţei din zăcămintele din vestul Siberiei să atingă 120—125 mil. t ţiţei la un volum total de extracţie de 496 mil. t. Conform previziunilor, în anul 1980, dintr-un volum total de extracţie de 600—620 mil. t, din zăcămintele din vestul Siberiei se vor extrage 250—300 mil. t ţiţei.

Industria îngrăşămintelor chimice din Cehoslovacia are o veche tradiţie, primul îngrăşământ fabricat fiind sulfatul de amoniu, în anul 1884, ca subprodus al cocseriei de la Ostava. În anul 1925, a fost pusă în funcţiune o instalaţie de amoniac de 75 000 t/an la Moravska Ostrava, bazată pe gazeificarea lignitului. Cu toată această veche tradiţie, pînă după cel de al doilea război mondial, industria de îngrăşăminte cehoslovacă nu a cunoscut dezvoltări importante.

În ultimii douăzeci şi cinci de ani, producţia industriei chimice cehoslovace a crescut de 19 ori, în această dinamică industria de îngrăşăminte ocupînd un loc important. În anul 1960, producţia totală de îngrăşăminte cu azot a atins 140 000 t N. Produsul cu cea mai mare pondere (63% din totalul producţiei) l-a reprezentat azotatul de calciu şi amoniu (88 600 t N) sub formă de azotat de Ostrava (20,5% N) şi de azotat de Lobositz (25% N), un produs granular alcătuit din azotat de amoniu şi carbonat de calciu ce a fost fabricat la Lovosice, începînd din anul 1955. La aceste cantităţi mai trebuie adăugat sulfatul de amoniu (30 300 t N). În anul 1965, producţia de îngrăşăminte cu azot a crescut cu 40% faţă de anul 1964, atingînd 220 000 t N, ca urmare a punerii în funcţiune a noilor capacităţi de producţie la Sala. Pe această platformă s-au construit instalaţii de amoniac, azotat de amoniu şi uree. Amoniacul de pe această platformă foloseşte trei materii prime diferite, şi anume, lignit, gaze de rafinărie şi gaze naturale trimise pe conductă din Uniunea Sovietică.

Ureea se fabrică în două instalaţii, şi anume, într-una de 5000 t/an N, pusă în funcţiune la Lovosice în anul 1961, destinată, parţial, agriculturii şi, parţial, industriei, şi la Sala, într-o instalaţie de 32 000 t/an N, pusă în funcţiune în anul 1965, destinată, parţial, zootehniei şi, parţial, agriculturii. La Prerov, în anul 1962, a fost pusă în funcţiune prima instalaţie de îngrăşăminte complexe, cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an superfosfat amonizat (3-20-0). Acidul fosforic este fabricat pe aceeaşi platformă, în timp ce amoniacul este adus de la Ostrava. Pînă în anul 1968, instalaţia de la Prerov şi-a dublat capacitatea. În aceeaşi perioadă au fost puse în funcţiune şi alte instalaţii noi pentru fabricarea îngrăşămintelor chimice. Astfel, la Strazke, s-a pus în funcţiune, în anul 1962, o instalaţie de amoniac de 110 000 t/an N gaze naturale, o instalaţie de azotat de amoniu, o instalaţie de îngrăşăminte complexe de 200 000 t/an (nitrofosfaţi 20-10-10) şi o instalaţie de caprolactamă ce produce, ca subprodus, 5000 t/an N sulfat de amoniu.

La Lovosice a fost pusă în funcţiune o instalaţie de îngrăşăminte complexe, cu o capacitate de producţie de 170 000 t/an nitrofosfaţi. Produsului astfel rezultat i se adaugă clorură de potasiu, aşa încît produsul finit să aibă compoziţia 10-20-20. La Sala, s-a mai pus în funcţiune o instalaţie de uree granulată de 46 000 t/an N şi o linie de amoniac de 42 000 t/an N. În anul 1975, pe această platformă, ca urmare a punerii în funcţiune a unei noi instalaţii de caprolactamă vor rezulta ca subprodus 60 000 t/an N — sulfat de amoniu. În anul 1969, capacitatea de producţie a instalaţiei de azotat de amoniu de la Moravska-Ostrava a fost mărită cu 8000 t/an N. În anii 1968 şi 1969 s-au dezafectat instalaţiile de la Pardubice, Ignatz şi Usti, care funcţionau încă din anul 1930.

Producţia de îngrăşăminte azotoase a Cehoslovaciei în mii t N în perioada 1965—1972, a fost următoarea:

	1965	1970	1971	1972
Sulfat de amoniu	35,6	54,0	59,0	64,2
Azotat de amoniu şi de calciu	169,2	190,5	193,5	206,5
Cianamidă calcică	5,1	7,2	7,1	7,6
Uree	0,2	20,5	22,0	28,0
Îngrăşăminte complexe	4,0	45,2	48,6	51,7
Amoniac anhidru	6,1	6,2	6,1	6,2
Total	220,2	323,9	336,3	362,3

În anul 1972, aşa cum rezultă din tabelă, circa 8,1% din totalul îngrăşămintelor cu azot l-a reprezentat azotatul de calciu şi amoniu, situaţie ce nu se va mai menţine în anii care urmează.

Conform planurilor de perspectivă, producţia de îngrăşăminte cu azot va spori în Cehoslovacia pînă la 800 000 t N, anul 1979. Din această producţie, circa 50% va fi realizată sub formă de îngrăşăminte complexe. Producţia acestora este împărţită în trei mari categorii: NPK-1 (0,6:1:1), NPK-2 (1:1:1,5) şi NPK-3 (1:1,5:1,5). Producţia de NPKI va fi concentrată pe platforma de îngrăşăminte complexe de la Lovosice, cea de NPK2 în instalaţiile de la Strazke şi Semtin (în această ultimă localitate fiind pusă în funcţiune, în anul 1972, o instalaţie de 205 000 t/an îngrăşăminte complexe), iar producţia de NPK3 va fi concentrată pe platforma de la

Sala. La nivelul anului 1980, ureea va reprezenta 9% din întreaga producție de azot față de 7% în anul 1972, iar azotatul de amoniu va reprezenta, în anul 1980, numai 33% din întreaga producție de azot.
Instalațiile de amoniac (272 000 t/an N) și de uree (90 000 t/an N) de la Sala, puse în funcțiune în anul 1972, au fost realizate în colaborare cu grupul vest-german Uhde, cea de amoniac, de 272 000 t/an N, de la Zaluci, în colaborare cu grupul vest-german Dr. C. Otta, iar cea de uree granulată, de 91 000 t/an N, pusă în funcțiune în anul 1973, în colaborare cu grupul american Kellog. Instalația de azotat de calciu și amoniu de la Sala, cu o capacitate de producție de 75 000 t/an, ce urmează a fi pusă în funcțiune în anul 1975, va folosi procedeul de granulare Fisons.
În perioada 1976—1980 producția de îngrășăminte cu azot a Cehoslovaciei se prevede a crește cu 35%. Dar, în paralel cu această creștere, se va produce o importantă îmbunătățire a sortimentelor, trecîndu-se la fabricația de îngrășăminte complexe granulate.
Consumul de îngrășăminte cu azot, exprimat în mii t N a evoluat în Cehoslovacia după cum urmează:

	1965/66	1970/71	1972/73
Sulfat de amoniu	61,1	116,7	129,0
Azotat de amoniu și calciu	151,1	208,3	235,5
Cianamidă calcică	14,1	7,3	7,2
Uree	12,0	15,0	18,4
Îngrășăminte complexe	8,0	65,2	72,5
Amoniac anhidru	6,1	6,1	6,2
Total	252,4	418,6	468,8

Agricultura cehoslovacă a consumat, în medie, o cantitate dublă de sulfat de amoniu, în raport cu cea fabricată, diferența dintre producție și consum fiind acoperită prin import din Uniunea Sovietică. În perspectivă, se prevede o creștere rapidă a consumului de îngrășăminte complexe, mai ales de tipul uree-fosfat de amoniu. Dinamica importului de îngrășăminte cu azot al Cehoslovaciei este într-o continuă scădere, ca urmare a punerii în funcțiune a noilor instalații. În tabela următoare, se redă, în mii t N, importul de îngrășăminte cu azot în perioada 1969—1971, precum și țara exportatoare:

	1969	1970	1971
Austria	23	13	10
U.R.S.S.	61	80	64
Alte țări	2	4	5
Total	86	97	79

În schimb, Cehoslovacia exportă uree și azotat de calciu și amoniu în Italia, Austria, R. F. Germania, Franța, Elveția și Belgia, iar din anul 1972 și în Ungaria.
La nivelul anului 1975, prin punerea în funcțiune a noilor instalații, se prevede ca agricultura cehoslovacă să primească de la industria chimică 1,6 mil. t elemente nutritive ($N + P_2O_5 + K_2O$), iar în anul 1990, consumul de îngrășăminte la hectar să atingă în Cehoslovacia 330 kg.
Producția de îngrășăminte complexe, care va spori cu prioritate, va atinge în anul 1975, 500 000 t producție marfă. În această situație, ponderea azotatului de amoniu va scădea, așa cum a scăzut în ultimii ani cianamida.

Printre noile tehnologii realizate în străinătate în ultimul timp sînt de semnalat următoarele:
— Procedeul Stamicarbon pentru fabricarea caprolactamei, fără a rezulta ca subprodus sulfatul de amoniu. În procedeele convenționale la fiecare tonă de caprolactamă rezultă ca subprodus 4,5 t sulfat de amoniu, a cărui desfacere a devenit, în ultimul timp, o problemă destul de dificilă. În prezent, pe plan mondial, aproximativ 60% din caprolactama produsă prin faza intermediară de ciclohexanonoximă, iar restul de 40%, prin conversia oximei la caprolactamă.

Laboratoarele grupului olandez DSM au pus la punct un procedeu nou în anul 1972 denumit HPO (hidroxilaminfosfatoximă) care împiedică formarea sulfatului de amoniu la fabricarea oximei, reducînd astfel cu 60% cantitatea de sulfat de amoniu rezultat. Acest procedeu a fost industrializat. Recent, grupul Stamicarbon împreună cu DSM au pus la punct un procedeu pe care l-au experimentat și într-o instalație-pilot în care conversia oximei la caprolactamă decurge, de asemenea, fără formare de sulfat de amoniu, așa încît combinînd procedeul HPO cu acest nou procedeu se poate afirma că fabricarea caprolactamei se poate realiza fără formarea de sulfat de amoniu ca subprodus. În noul procedeu, conversia oximei în caprolactamă decurge tot în mediu de acid sulfuric oleum, dar, spre deosebire de procedeele convenționale în care masa de reacție este neutralizată complet cu amoniac cu formare de sulfat de amoniu și caprolactamă care se separă în două faze lichide, în noul procedeu se folosește, la neutralizare, numai jumătate din cantitatea de amoniac necesară, pentru formarea de bisulfat de amoniu care rămîne în aceeași fază cu lactama. Din acest motiv, noul procedeu poartă numele de lactambisulfat. În acest procedeu au intervenit și unele schimbări în fluxul tehnologic, în comparație cu procedeele convenționale. Astfel, pentru extracția caprolactamei din masa de reacție neutralizată, în locul benzenului se folosește ca solvent o hidrocarbură alifatică inferioară, clorurată, conținînd unul sau doi atomi de carbon. Diferențele menționate au influențe și asupra costurilor. Comparînd noul procedeu cu unul de tip HPO în care oxima este transformată în caprolactamă prin procedee convenționale, costul materiilor prime, cu excepția amoniacului, sînt cu 0,3% mai mari. De asemenea, și consumul de utilități sporește în cazul noului procedeu, datorită manipulării și reciclării solventului clorurat. În principal, consumul de abur de joasă presiune sporește cu 500 kg/t, cel de apă de răcire cu circa 14 m^3/t și cel de solă cu circa 9090 kcal/t.
În ceea ce privește efortul de investiții, se apreciază că, în comparație cu procedeele convenționale, acesta este mai mare cu 5%.
Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de caprolactamă, folosind procedeul combinat HPO — lactam bisulfat sînt următoarele:

ciclohexan	1 063 kg
hidrogen	93 kg
amoniac (100%) lichefiat	321 kg
amoniac soluție	250 kg
oleum	1 365 kg
apă de proces	2 570 kg
abur	13 800 kg
energie electrică, kWh	473
apă de răcire, m^3	1 500

Procedeul lactambisulfat constă din amestecarea într-un reactor a ciclohexanonoximei cu oleum la presiunea atmosferică. Reactorul are o construcție specială care permite o bună amestecare a celor doi reactanți. Întrucît reacția este exotermică, reactorul este echipat cu un schimbător de căldură care asigură menținerea temperaturii la circa 125°C.
Atît pentru obținerea unui randament bun, cît și pentru calitatea caprolactamei, alegerea raportului dintre cei doi reactanți are o importanță deosebită. Temperatura este, de asemenea, un parametru ce trebuie urmărit cu atenție. În condiții de lucru normale, gradul de conversie al ciclohexanonoximei la caprolactamă este de 98.5%. Masa de reacție rezultată sub forma unui lichid vîscos este transvăzută într-un alt reactor, în care este amestecată cu o soluție de amoniac 20% în cantități echimoleculare corespunzătoare formării de bisulfat de amoniu. Temperatura de lucru în timpul neutralizării trebuie menținută între 30 și 50°C, cu ajutorul unui răcitor.
Soluția de caprolactamă-bisulfat de amoniu este trimisă la un extractor centrifugal unde, în contracurent, este pusă în contact cu o hidrocarbură clorurată folosită ca solvent. Separarea caprolactamei decurge cu un randament de 99%. Soluția de caprolactamă separată de cea de bisulfat de amoniu este trimisă într-o coloană de stripare, în care soluția de caprolactamă este adusă la o concentrație de circa 60%, excesul de solvent fiind trimis la instalația de recuperare. Soluția de caprolactamă astfel concentrată este trimisă la un alt extractor cu contracurent în care vine în contact cu apă demineralizată. În acest extractor, caprolactama trece din soluții de hidrocarbură clorurată în apă, cu un randament

de peste 99%, obținîndu-se o soluție de 30% caprolactamă în apă cu urme de solvent. Soluția de caprolactamă este purificată și concentrată, obținîndu-se un produs de înaltă puritate cu punct de topire 69°C.
Soluția de bisulfat de amoniu din primul extractor și solventul impur de la al doilea extractor sînt trimise la o coloană de distilare din care se separă solventul pe la partea superioară. Pe la baza coloanei, se evacuează o soluție de bisulfat de amoniu conținînd și unele impurități, ca, de exemplu, produse sulfonate formate în reactor. Această soluție este concentrată și apoi calcinată cu formare de bioxid de sulf care este trecut apoi în trioxid de sulf, în prezența pentoxidului de vanadiu drept catalizator. Trioxidul de sulf rezultat este absorbit în acid sulfuric, pentru obținerea oleumului necesar în transpoziție Beckman.
Un nou procedeu pentru obținerea pe cale de sinteză a lisinei a fost recent pus la punct de compania olandeză DSM, care pornește de la acrilonitril și acetaldehidă ca materii prime. Este de menționat faptul că, în urmă cu cinci ani, aceeași companie a elaborat un procedeu de obținere a lizinei tot prin sinteză, pornind de la caprolactamă și l-a experimentat într-o instalație semiindustrială cu o capacitate de producție de 3000 t/an, dar eficiența economică redusă a procedeului nu a permis extinderea acestuia.
Pînă în prezent, majoritatea lisinei fabricate industrial se obține pe cale fermentativă. Procedeul japonez Ajinomoto, aplicat industrial de cîțiva ani, folosește melasa ca materie primă pentru fermentație. Procedeul japonez Torray, care pornește de la ciclohexenă, cuprinde atît faze de sinteză, cît și faze de biosinteză, așa încît este un procedeu semisintetic. Noul procedeu DSM, în întregime sintetic, este pus la punct în fază de laborator și se apreciază că la sfîrșitul anului 1975 se va dispune de o instalație semiindustrială cu o capacitate de producție între 1000 și 5000 t/an. Acest procedeu cuprinde patru faze, pentru a se ajunge la D.L.-lisină care este transformată în L-lisină într-o a cincea fază, pusă la punct tot de D.S.M.
În prima fază, au loc condensarea acrilonitrilului cu acetaldehida, cu formarea de gama-cianobutiraldehida. În cea de a doua fază, produsul rezultat în prima fază este transformat în 5-(3-cianopropil) hidantoină printr-o reacție Bucherer, cu ajutorul acidului cianhidric, amoniacului și bioxidului de carbon.
Cea de a treia fază constă din hidrogenarea grupării cianopentru obținerea 5-(4-aminobutil) hidantoina. Aceasta, prin tratare cu hidroxid de sodiu, este hidrolizată la D.L.-lisină. L-lisina este obținută din lisina racemică printr-un proces de cataliză selectivă, folosind un acid organic. Pentru moment, acest procedeu apare mai simplu decît procedeul Torray în care ciclohexena este tratată cu clorură de nitrosil, în prezența amoniacului, pentru formarea aminooximei, care, printr-o transpoziție Beckmann, este transformată în aminolactamă.
Procedeul japonez Kanegafuchi de obținere a proteinelor prin biosinteză permite realizarea fabricației folosind materii prime diferite, ca, normalparafine, petrol lampant sau metanol. Folosind normalparafine ca materii prime, pe baza acestui procedeu, se construiește, în Italia, la Saline di Montebello, o instalație industrială. Se pare că noul procedeu de obținere a proteinelor folosește, în afară de microorganisme, și enzime care să ajute microorganismele la o dezvoltare mai rapidă și, ca urmare, la o creștere a productivității instalațiilor de obținere a proteinelor din hidrocarburi sau din metanol. De altfel, tendința de valorificare prin biosinteză a unor materii prime vegetale se pune tot mai acut. Astfel, un grup de cercetători de la Universitatea din ASTON — Anglia se preocupă de perfecționarea metodelor de obținere a etanolului, butanolului și acetonei, întrucît există posibilitatea ca etilena din etanolul de fermentație să poată deveni competitivă cu cea din piroliză, dacă prețul hidrocarburilor continuă să se mențină tot atît de ridicat.
Procedeul ICI de obținere a proteinelor prin biosinteză, experimentat la Billingham, într-o instalație-pilot, cu o capacitate de producție de 1000 t/an. Pe baza acestui procedeu, se prevede construirea unei instalații cu o capacitate de producție de 100 000 t/an proteine ce va fi pusă în funcțiune la începutul anului 1977. Costul instalației industriale este estimat la 15 mil. lire, iar proteinele rezultate sînt destinate fabricării de furaje combinate. Procedeul ICI folosește ca materie primă metanolul, iar ca microorganisme, o bacterie din genul Pseudomonas și nu o drojdie și, respectiv, motorina, așa cum prevede procedeul British Petroleum. Proteina obținută prin procedeul ICI este mai bogată în motorină decît cea obținută de British Petroleum. Metanolul necesar fabricație de proteine se obține din gazul metan exploatat în Marea Nordului, într-o instalație cu o capacitate de producție de 1000 t/zi, printr-un procedeu propriu de joasă presiune. În această situație, fabricația de proteine în Anglia devine independentă de variația prețului mondial al țițeiului și de volumul importului de țiței. Ca alimente nutritive în procesul de fabricație se folosesc, în principal amoniacul și acidul fosforic. În comparație cu făina de pește, proteinele rezultate prin procedeul ICI sînt mai sărace în lisină.
Fabricația proteinelor prin procedeul ICI constă din următoarele faze:

— prepararea mediului de cultură care constă din introducerea într-o soluție apoasă de metanol, de acid fosforic și săruri de sodiu, potasiu, magneziu, fier, cupru, zinc și molibden;

— sterilizarea mediului de cultură prin trecerea acestuia printr-un schimbător de căldură în care, prin încălzirea puternică a mediului, microorganismele din flora spontană mor;

— fermentația propriu-zisă care are loc într-un fermentator cu circuit exterior printr-o coloană de 30 m înălțime, la baza căruia se creează o presiune hidrostatică de 3 at.; pe la baza fermentatorului menținut la această presiune se introduce un amestec de amoniac și aer filtrat pentru a fi sterilizat. Datorită presiunii din sistem, întreaga cantitate de amoniac introdusă se solubilizează complet în mediul de cultură. După ce mediul de fermentație este practic pregătit, *p*H-ul soluției fiind 7 și miceliul dezvoltat, conținutul în metanol al mediului de fermentație atinge cîteva părți la milion; el este trecut într-o altă coloană a fermentatorului, cu diametru mai mare decît prima, în care are loc depresurizarea masei miceliene pentru separarea bioxidului de carbon. Miceliul este coagulat cu ajutorul unor agenți de aglomerare și apoi concentrat prin flotație, pentru a crește concentrația în substanțe solide de la 3 la 10%. Astfel pregătit, miceliul este apoi centrifugat și supus uscării pentru eliminarea ultimelor urme de apă și metanol.

— Procedeul Fisons de obținere a unor îngrășăminte cu azot cu solubilitate lentă de tipul rășinilor ureo-formaldehidice, în care particulele de rășină sînt amestecate într-un granulator cu tambur cu clorură de calciu și sulfat de potasiu, amestecului adăugîndu-i-se apa necesară granulară. Temperatura la care decurge granularea este de 50—70°C. În aceste condiții, în timpul granulării, sulfatul de potasiu reacționează cu clorura de calciu, cu formare de sulfat de calciu și clorură de potasiu, care are un efect de legare a amestecului în granule. Cantitatea de clorură de calciu folosită, exprimată în CaO, trebuie să fie de minimum 1,5% din totalul amestecului uscat. Cele mai bune rezultate s-au obținut folosind 3—6% clorură de calciu, exprimată în CaO. În ceea ce privește cantitatea de sulfat de potasiu necesară minimă este cea stoechiometrică, iar maximă este pînă la 30% K_2O, atunci cînd este necesară introducerea de potasiu în sol.
În fabricarea acestui îngrășămînt este important ca *p*H-ul amestecului umed destinat granulării să fie menținut peste 5,5. Dacă se introduce un component acid ca, de pildă, fosfatul monoamonic, trebuie introdus pentru menținerea *p*H-ului și un agent alcalinizant, ca, de exemplu, calcarul sau dolomita. O altă variantă constă din amonizarea soluției în timpul granulării.
Ca încheiere la această scurtă trecere în revistă a unor noi procedee realizate în străinătate în ultimul timp, ar mai fi de menționat o direcție de cercetare deosebit de interesantă, care, probabil, într-un viitor nu prea îndepărtat, va genera un procedeu de mare importanță pentru viitorul omenirii. Criza tot mai acută de materii prime petrochimice și de alimente pe plan mondial ridică serioase probleme, în legătură cu asigurarea necesarului de amoniac pentru următoarele decenii. Pe această linie, ca și în multe alte domenii ale științei și tehnicii contemporane, o serie de cercetători s-au orientat spre bionică.
În acest sens, un grup de cercetători de la Centrul de cercetări biologice al Academiei de științe Ungare, în colaborare cu un grup de cercetători de la Universitatea Rockefeller din New York, au studiat problema fixării azotului atmosferic de către plante. Oxizii de azot care se formează în natură în timpul descărcărilor electrice sînt transformați într-o formă accesibilă plantelor printr-un proces biologic ce decurge cu ajutorul unor bacterii amplasate în nodulii de pe rădăcinile unor leguminoase. Pornind de la această foarte veche consta-

tare, cercetătorii amintiți și-au pus problema posibilității extinderii acestei activități și la alte plante, prin mutații genetice, mărindu-se astfel cantitatea de azot fixată de culturi pe cale biologică și reducîndu-se, în mod proporțional, necesarul de amoniac și, respectiv, de hidrocarburi.
Dificultatea principală în extinderea procesului de fixare biologică a azotului atmosferic constă în faptul că bacteriile respective nu efectuează acest proces în afara plantei pe care se dezvoltă. Din aceste motive, s-au întîmpinat mari dificultăți în studiul sistemului enzimatic care acționează la fixarea azotului atmosferic.
Grupul de cercetători amintiți au găsit o cale prin care s-au adus unele elucidări cu privire la modul de lucru al sistemului de nitrogenează, prin studierea unui sistem enzimatic, diferit, al aceleiași bacterii, care rămîne activ și cînd aceasta este izolată de pe rădăcina plantei. Pe baza acestor cercetări, s-a ajuns la concluzia că enzimele bacteriei Rhizobium meliloti care fixează azotul, prin tratare cu N metil-N nitro-N nitrozoguanidină, care este un agent de mutație cunoscut, își pierd activitatea și nitratreductaza ca și nitrogeneza, cînd sînt reinjectate pe rădăcina unei leguminoase.
Această constatare a dus la concluzia că codul genetic al celor două enzime este similar și că, prin continuarea cercetărilor asupra nitratreductazei (care are o activitate și în afara plantei), poate să elucideze și mecanismul de activare al nitrogenazei (care fixează azotul).
Dezvoltînd cercetările în această direcție și elucidînd mecanismul de acțiune al nitrogenezei, este posibil, ca printr-un mutant al acestei enzime, să se pună la punct un sistem enzimatic care să permită, în viitor, marilor consumatoare de azot, cum sînt cerealele, să-și asigure singure, respectiv cu ajutorul unor sisteme enzimatice proprii, necesarul de azot prin fixarea celui atmosferic și să renunțe la actualul azot solubil care se administrează în prezent sub formă de îngrășăminte chimice, în cantități de ordinul zecilor de mil. t anual.

* * *

Banca Mondială a propus R. A. Egipt un credit de 25 mil. dolari pentru finanțarea celei de-a doua etape de construcție a Uzinei de îngrășăminte cu azot la Talkha, în Delta Nilului. Tratativele se află într-o fază avansată. În cea de a doua etapă, este prevăzută construirea unei instalații de uree care, după ultimele planuri, va avea o capacitate de 600 000 t/an. În prima fază se va începe, în cursul anului 1974, construirea unei instalații de azotat de amoniu-oxid de calciu, cu o capacitate de 600 000 t/an, corespunzînd unei capacități de 290 000 t/an de azotat de amoniu 31%.
Uzina de la Talkha, care va necesita investiții de 100 mil. dolari, are drept scop eliminarea importurilor egiptene de îngrășăminte cu azot. Necesarul de îngrășăminte a crescut substanțial în ultimii ani, deoarece ridicarea barajului de la Assuan împiedică îngrășarea naturală cu mîlul Nilului.

★

În Irak se va construi un combinat de îngrășăminte chimice pe bază de amoniac și uree, investițiile cifrîndu-se la 260 mil. dolari. Instalația de uree va funcționa pe baza procedeului ENI și va produce 1300 t/zi, fiind printre cele mai mari din lume. Instalația de amoniac, cu o capacitate de 800 t/zi, va funcționa pe baza procedeului de reformare cu aburi și a unei tehnologii a firmei daneze Haldor Topsol.
Combinatul va fi amplasat la Barra, unde există deja o uzină mică, cu o capacitate de 107 000 t acid sulfuric, 66 000 t amoniac, 52 800 t uree și 138 000 t sulfat de amoniu pe an. Investițiile pentru această uzină s-au ridicat la 19,4 mil. dolari.

★

Industria petrochimică a Venezuelei se dezvoltă încă destul de încet. Cel mai important proiect îl constituie creșterea capacităților instalațiilor de la El Tablazo, pînă la mijlocul anului 1974, la 800 000 t/an amoniac și 600 000 t/an uree. Jumătate din aceste capacități au intrat în funcțiune anul trecut, după trei ani de la începerea construcției. În curînd, este planificată intrarea în funcțiune a unei uzine de stat, care va produce 150 000 t/an etilenă și 94 000 t/an propilenă. O serie de alte unități sînt în construcție, urmînd să intre în funcțiune în cursul anului 1975. Investițiile totale de la El Tablazo sînt stabilite la 1 miliard dolari pentru mai mult de 20 de uzine pînă în anul 1980.

★

Bolivia are planuri deosebite în domeniul petrochimic. Astfel, ea dorește cooperarea cu alte țări latinoamericane în finanțarea unor proiecte petrochimice și asigurarea unor debușeuri. În acest an, se va începe construcția unui combinat pentru producerea de antidăunători, care va costa 10 mil. dolari. Argentina va avea, inițial, o participație de 60%, urmînd ca după 10 ani controlul să aparțină complet Boliviei. S-a cerut ajutorul Braziliei pentru finanțarea construirii unei uzine de uree, cu o producție de 300 000 t/an; Brazilia ar prelua o treime din producție.

★

Potrivit Oficiului Statistic al CEE, importurile de uraniu îmbogățit în cele șase țări comunitare inițiale au crescut cu 10% în anul 1972, față de anul precedent. În anul 1971, în R.F.G., în cadrul echilibrării balanțelor de plăți, a fost importat uraniu conținînd 10576,3 kg U-235, mai mult de dublu decît în 1970. Cantitatea totală de uraniu importată în anul 1972 conținea 1110,0 kg U-235, 94% din importurile anului 1973. Se apreciază că uzinelor de îmbogățire le-au fost livrate 2,112 t uraniu natural sub formă de UF_6, pentru producerea a 11 610 kg U-235. Considerînd un preț de 15,6 dolari/kg U_3O_8 și 2,7 dolari/kg U pentru transformarea concentratului în UF_6, costul întregii cantități de UF_6 a fost de 39 mil. dolari. Pentru cele 1 690 t uraniu parțial îmbogățit s-au plătit 54 mil. dolari. Costul total al importurilor a fost, deci, de 93 mil. dolari. Din cele 11 600 kg U-235, care s-au importat în anul 1972, mai mult de 9 900 kg (circa 85%) au fost transformate în întreprinderi vest-germane. Din această cantitate, cea mai mare parte a fost destinată unor întreprinderi vest-germane, în timp ce transformarea de material fisionabil pentru terțe țări, îndeosebi Suedia, a constituit 18% din cantitatea totală. 95% din totalul importurilor a fost destinat reactoarelor atomice de producere a energiei electrice, iar 5%, reactoarelor atomice de cercetare.

★

În Florida (S.U.A.) se va construi o mare uzină de tratare a apei, bazată pe osmoza reversibilă. Uzina va purifica o apă greu de tratat, care conține o cantitate apreciabilă de solide dizolvate (circa 1 700 p.p.m.), capacitatea prevăzută fiind de 2,1 mil. l/zi.

★

În Italia se va produce ditionit de sodiu sub licență japoneză, pe baza procedeului care folosește formiat de sodiu ca materie primă. Procedeul constă în transformarea formiatului de sodiu, cu o soluție de hidroxid de sodiu și bioxid de sulf, într-o singură etapă, în ditionit de sodiu.
Procedeul este mai ieftin și mai puțin poluant decît procedeele cu amalgam sau cu praf de zinc. Instalația este mai simplă, mai compactă și necesită mai puțină forță de muncă. Formiatul de sodiu se obține ca produs secundar în mai multe procese, fiind astfel mai ieftin decît zincul, al cărui preț a crescut mult, datorită penuriei de zinc. Produsul final este foarte pur și, în primul rînd, nu conține urme de mercur sau de zinc.

★

Societatea Baychem Corp. dezvoltă producția de chimicale pentru agricultură. Divizia agrochimică construiește la Kansas City — Missouri o fabrică care costă 35 mil. dolari și va produce Sencor, primul ierbicid al companiei. Acesta

este un derivat triazinic pentru controlul înainte de răsărire a buruienilor mari și a ierbii.
Intrarea în funcțiune este prevăzută pentru anul 1975. Produsul este înregistrat în S.U.A. numai pentru folosirea lui la soia.

★

Fabrica de metil-parathion de la Hamilton — Mississippi, aparținînd firmei Kerr-Mc. Gee, își va mări capacitatea la peste 8 000 t. anual. În anul care a trecut producția a crescut de la circa 4 000 la 6 500 t.

★

Rafinăria de la Basra-Irak, construită în cooperare cu R. S. Cehoslovacă, este prevăzută a intra în funcțiune în aprilie 1974. Aceasta are o capacitate de prelucrare de 3,5 mil. t petrol brut pe an, adus din zona Rumaila.
Investițiile s-au ridicat la 35 mil. lire.

★

În apropiere de Mobile — Alabama, Societatea Degussa construiește un nou complex chimic care se va întinde pe un teren de circa 140 ha.
Primele instalații ale acestui complex sînt: o fabrică de metionină, cu o capacitate anuală de 160 000 t, și alta de aerosil, care va produce 5 400 t/an. Ambele vor intra în funcțiune în anul 1976.
În prima etapă, investițiile se ridică la 36 mil. dolari, din care 6 mil. sînt alocate în exclusivitate pentru protecția mediului.
Consumul de metionină al Statelor Unite, în special ca ingredient în alimentație, se ridică la 20 000 t/an, din care jumătate este importată din Franța, Japonia și R. F. Germania.
Aerosilul, o silice pirogenă cu utilizări speciale în diferite ramuri industriale, se consumă anual în proporție de 13 000 t.

★

Davy Power Gas asigură know-how-ul, engineering-ul de bază și echipamentul cheie pentru o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate de 200 t/zi ce se construiește lîngă Sao Paulo — Brazilia.
Instalația, care va produce o parte din acid sulfuric sub formă de oleum, va lucra după procedeul Bayer-Chemiebau cu dublă absorbție, care asigură normele privind poluarea.
Intrarea în funcțiune va avea loc în cea de a doua jumătate a anului 1974.

★

În Irlanda, la Irish, se construiește, după un proiect al firmei nipone Mitsui, o fabrică ce va produce anual 12 000 t bioxid de mangan electrolitic.
Investițiile sînt apreciate la 6 mil. lire și urmează a se realiza pînă la jumătatea anului 1975.
Ca materie primă se va utiliza rodocrozita, ce se va importa în cantitate de 2 500 t/lună din Africa și America de Sud.

★

ATO-Chimie construiește, în cadrul complexului său petrochimic dela Gonfreville, în apropiere de Le Hâvre, o instalație pentru producerea anuală a 150 000 t benzen.
Aceasta va intra în funcțiune în anul 1975 și va utiliza ca materie primă gazele de la piroliză. Hidrogenarea olefinelor se va efectua după un procedeu aparținînd Institutului Francez al Petrolului (IPF), iar distilarea extractivă după metoda Lurgi.
Producția franceză de benzen a fost în anul 1970 de 385 mii tone, a scăzut în 1971 la 372 000 t, atingînd din nou valoarea maximă în anul 1972.

★

Pe baza unui contract, societatea niponă Nippon Oil întocmește un studiu de fezabilitate privind construirea în Arabia Saudită a unor instalații gigant pentru producerea metanolului.
O asemenea fabrică, cu o capacitate de 10 000 t/zi, va costa aproximativ 300 bilioane yeni.
O parte importantă din produsul finit va fi exportat în Japonia.
Aceasta este cea de a treia instalație de acest tip proiectată pentru Arabia Saudită. Prima aparține societății Houston Natural Gas și are o capacitate de 10 000 t/zi, iar a doua — firmei Mitsubishi Corporation.

★

Pînă la sfîrșitul anului 1975, producția de fibre de sticlă a instalației de la Krosno — Polonia urmează a se moderniza și a-și mări capacitatea de la 3200 t/an la 6500 t/an.
În cincinalul care urmează, 1975—1980, este planificată realizarea unei noi unități de 10 000 t/an.

★

Au fost publicate date noi în legătură cu complexul chimic de la Ramat Hovay — Israel. Astfel, se vor aplica ultimele noutăți tehnologice privind fabricarea insecticidelor, pesticidelor și fluorocarburilor.
Întregul complex va fi gata în anul 1976.
Fosgenul, materie primă pentru producerea izocianaților, se va obține într-o instalație de 5 000 t/an.
De asemenea se va monta, pînă în anul 1976, o fabrică de polioli, alta pentru produse farmaceutice și o electroliză care va produce anual 33 000 t clor.

★

În Siria, la Homs, se construiește, cu ajutorul tehnic al unor întreprinderi specializate din Brno — Cehoslovacia, o fabrică de nitrocalcar cu 25% N, avînd o capacitate anuală de 148 000 t.
Personalul necesar exploatării acestei instalații a fost școlarizat în unitatea similară de la Lovosice.
Darea în exploatare va avea loc în cursul acestui an.

★

În Polonia, sînt în construcție două mari rafinării care urmează să intre în producție în anul 1975.
Prima este amplasată la Gdansk și va avea o capacitate de 3 mil. t/an, urmînd a se extinde ulterior, iar cea de a doua, la Blachownia, furnizînd materii prime pentru Combinatul Petrochimic de la Kedzierzyn.

★

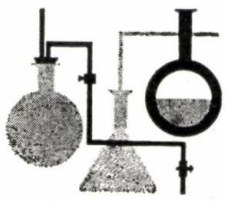
Pe baza unui contract semnat de curînd, Societatea elvețiană Buss Has construiește în Brazilia, pentru Nitro Quimica, trei fabrici pentru producerea anuală a 8500 t acid fluorhidric, 6 000 t fluorură de aluminiu și 6 000 t criolit.
Aceasta va asigura know-how-ul, proiectarea, engineering-ul și asistența tehnică la construcție, montaj și darea în funcțiune care va avea loc la sfîrșitul anului 1975. O mare parte din echipament se realizează în Brazilia.
Toate cele trei fabrici vor fi amplasate la Sau Miguel — Paulista.

★

Între anii 1974—1976 se vor investi în industria Argentinei circa 3 000 mil. dolari, din care 700 mil. dolari în petrochimie și 400—500 mil. dolari în industria hîrtiei și celulozei.
În aceeași perioadă, Pemex va investi în Mexic, pentru combinate petrochimice, circa 62 200 mil. pesos.

★

Un contract pentru o fabrică de acid fosforic, cu o capacitate de 110 000 t/an P_2O_5, a fost semnat de curînd de Industria Carboquimica Catarinense (ICC) — Brazilia, cu firma Krebs, care va asigura engineering-ul și darea în funcțiune planificată pentru anul 1975.
Instalația, care va aplica tehnologia Rhône-Progil, este amplasată la Imbituba (Parana).



CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ.

Echilibrul lichid-lichid pentru sistemul ternar n-hexan-apă-acetonă. Prezicerea curbelor de solubilitate şi a compoziţiei fazelor în echilibru în sisteme lichide ternare este o problemă de mare interes pentru calcule termodinamice şi inginereşti.
În lucrare sînt prezentate rezultatele experimentale ale compoziţiilor în echilibru pentru sistemul ternar *n*-hexan-apă-acetonă, între 25 şi 45°C. Rezultatele au fost interpretate cu ajutorul unei metode numerice, aplicînd ecuaţiile lui Redlich-Kister şi NRTL. La calculele efectuate s-a aplicat un procedeu care reprezintă o modificare a metodei Null, la concentraţii reduse de acetonă ($n_3 \leqslant 0{,}3$). Rezultatele concordă bine cu datele experimentate.
În cazul aplicării ambelor ecuaţii la concentraţii mai mari de acetonă, numai ecuaţia NRTL poate da o curbă de solubilitate, cum şi date de solubilitate apropiate rezultatelor experimentale.

Pagaini, V., Roverdino, V. şi Santi, R., Ing. Chim. Ital., **10**, nr. 2, febr. 1974, p. 19—22.

Cinetica procesului de esterificare azeotropică a acidului benzoic cu *n*-butanol, în cataliză omogenă. Reacţia de esterificare a acidului benzoic cu *n*-butanol, condusă cu înlăturarea continuă a apei formate prin distilare azeotropică, este caracterizată de o ecuaţie cinetică ireversibilă, de ordinul 2, cu o constantă de viteză de reacţie proporţională cu concentraţia catalizatorului.
A fost simulat procesul acestei esterificări, în cataliză omogenă, prin integrarea numerică a ecuaţiilor de stare nestaţionară. Deducţiile teoretice sînt în concordanţă cu rezultatele experimentale realizate într-o instalaţie de laborator.

Marconi, P. F., Davini, P., Giorgini, M., Palandri, G. şi Tartarelli, R., Chim. Ind. (Milano), **56**, nr. 2, febr. 1974, p. 117—119.

Oxidarea catalitică a hidrocarburilor în fază lichidă. Cercetarea reacţiei de oxidare a toluenului. A fost construită o aparatură universală (se dă schema) pentru cercetarea cineticii proceselor de oxidare a hidrocarburilor în fază lichidă, utilizînd drept catalizatori compuşii complecşi ai metalelor tranziţionale. Aparatura a fost verificată pentru reacţia de oxidare a toluenului, în prezenţă de acetat de cobalt drept catalizator şi de aldehidă acetică drept iniţiator de reacţie, în soluţie de acid acetic. Experimentările, efectuate în limitele cuprinse între 60 şi 90°C, au permis determinarea condiţiilor de lucru optime ale procesului şi explicarea cineticii de reacţie.

Ryback, W., Kowalik, Z. şi Ziolkowski, J. J., Przem. Chem., **53**, nr. 2, febr. 1974, p. 87—90.

Un nou tip de catalizator industrial de vanadiu pentru oxidarea SO_2. A fost pusă la punct metoda de obţinere a unui nou tip de catalizator industrial de vanadiu, în formă de inele, care prezintă o rezistenţă de două ori mai scăzută faţă de curentul de gaze de reacţie comparativ cu catalizatorii uzuali confecţionaţi în formă de cilindru plin. S-a cercetat, comparativ, pe modele, comportarea celor două tipuri de catalizator şi s-a efectuat o experimentare industrială pe noul tip. Rezultatele pozitive ale încercărilor îndreptăţesc utilizarea noului tip de catalizator în tehnologia procesului de oxidare a SO_2 la SO_3.

Gapinska, T. şi Dziewanowska-Pudliszak, A., Przem. Chem., **53**, nr. 1, ian. 1974, p. 30—33.

INGINERIE CHIMICĂ

Distilare multicomponentă pentru amestecuri neideale. I. Metoda „multiflash". Pentru problemele care includ echilibre de faze neideale şi (sau) pentru probleme care includ peste 100 de etape şi peste 20 de componente, ecuaţiile neliniare devin extrem de complexe. Pentru amestecuri ideale, s-au menţionat diferite proceduri computaţionale, fiecare cu caracteristici particulare.
Lucrarea prezintă o parte din studiul referitor la proceduri computaţionale pentru soluţia ecuaţiilor de stare într-o coloană de distilare, în prezenţa unor echilibre neideale. Metoda „multiflash" descrisă reprezintă o alternativă la o metodă raportată anterior pentru distilarea de amestecuri ideale.

Buzzi-Ferraris, G. şi Donati, G., Ing. Chim. Ital., **10**, nr. 3, mart. 1974, p. 33—36.

Evaporatoare rotative peliculare. În decursul ultimilor ani, producţia mondială a evaporatoarelor rotative peliculare a cunoscut o creştere considerabilă. Se prezintă o clasificare a evaporatoarelor rotative peliculare industriale, în funcţie de caracteristicile lor constructive şi de utilizările tehnologice. Se dau schemele şi caracteristicile fundamentale ale unor aparate şi se indică avantajele pe care acestea le asigură în exploatare.

Frank, J. T. şi Pall, M., Chem. Prům., **24/49**,, nr. 4, apr. 1974, p. 168—175.

Aparatură pentru cercetarea gazelor la presiuni ridicate. Se descrie metoda de lucru şi se indică o schemă a aparaturii pentru cercetarea gazelor, aflate la presiuni ridicate, din domeniul celor utilizate în mod frecvent în industria chimică (pînă la 150 atm). Metoda propusă permite efectuarea determinărilor privind absorbţia şi desorbţia gazelor, precum şi studierea gazelor care nu condensează la temperaturi cuprinse între —190 şi +30°C (N_2, H_2, He ,Ne). Este dată diagrama de etalonare a aparaturii descrise.

Czaplinski, A. şi Holda, S., Przem. Chem., **53**, nr. 2, febr. 1974, p. 107—109.

CHIMIE ANORGANICĂ

Indicaţii cu privire la policondensarea molibdatului. Acidularea soluţiilor de molibdat conduce la policondensare dar, cu privire la diferitele reacţii şi produse de reacţii, părerile din literatură sînt diferite. Autorii au considerat că primul produs de policondensare a molibdatului, ionul de heptamolibdat, $Mo_7O_{24}^{4-}$, se găseşte numai în soluţii concentrate ($> 0{,}1$ M), altfel se protonează parţial. Prin protonare, ionul de heptamolibdat poate accepta în total doi protoni şi trece în ionul $H_2Mo_6O_{24}^{4-}$; la o acidulare ulterioară rezultă diferite produse de policondensare.
Sînt stabilite constante de echilibru la formarea heptamolibdatului şi cele două constante de protonare. Datele obţinute de autori sînt comparate cu cele stabilite de alţi autori, prin alte metode.

Wittmann, Zs., Halász, A. şi Inczédy, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **80** (4), 1974, p. 399—406.

Extracţia acidului boric cu 1,3-nonandiol. S-a cercetat extracţia acidului boric din soluţii cu 1,3-nonandiol în cloroform. S-a stabilit că extracţia în faza organică decurge în condiţii bune. În complexul extras, raportul dintre 1,3-nonandiol şi acid boric este de 1:1, iar constanta de formare a complexului are valoarea $\lg K = 2{,}77 \pm 0{,}18$.

Svarţ, E. M., Ignaş, R. T., Putnin, A. I. şi Ievinş, A. F., Izv. Akad. Nauk, Latv. S.S.R., Ser. Him., nr. 2, 1974, p. 145—148.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Metodă rapidă pentru cercetarea caracteristicilor saramurii pentru procedeul de electroliză a NaCl cu diafragmă. A fost construită o celulă cu mercur şi diafragmă care permite efectuarea procesului de electroliză în condiţiile unor concentraţii crescînde ale amalgamului de sodiu, cu determinarea concomitentă a cantităţilor de hidrogen degajate pe catod, fără a fi necesară analiza gazului anodic. S-a cercetat influenţa ionilor metalici din saramură şi a altor impurităţi asupra desfăşurării electrolizei. Pe baza rezulta-

telor obținute, s-au stabilit parametrii optimi pentru efectuarea electrolizei la scară redusă, care reflectă într-un mod fidel desfășurarea procesului industrial. Se prezintă schema aparaturii de lucru utilizate.

Gnot, W., Przem. Chem., 53, nr. 4, apr. 1974, p. 222—224.

Bazele producției acidului fluorhidric din fosforite prin obținerea bifluorurii de amoniu și descompunerea acesteia cu acid sulfuric. S-a cercetat procesul de producere a acidului fluorhidric din acidul hexafluosilicic, cu obținerea ca produs intermediar a bifluorurii de amoniu, urmată de descompunerea acesteia cu acid sulfuric. Se descriu etapele procedeului și se dau diagramele de echilibru corespunzătoare pentru următoarele faze tehnologice: separarea silicei din soluțiile hidrolizate de fluorură de amoniu, amoniac și fluosilicat de sodiu; descompunerea politermă a fluorurii de amoniu cu obținerea bifluorurii de amoniu; evaporarea la fierbere a acidului fluorhidric din soluții care conțin acid sulfuric și hidroxid de amoniu (variind temperatura de lucru și raportul molar NH_3/H_2SO_4).

Augustyn, W. și Chmiel-Pela, J., Przem. Chem., 53, nr. 1, ian. 1974, p. 40—43.

Producerea acidului fluorhidric din acid hexafluosilicic cu obținerea intermediară a topiturii KHF_2 -NH_4HF_2 -NH_4F, urmată de descompunerea acesteia cu H_2SO_4. A fost elaborat un nou procedeu de valorificare a fluorului din fosforite, cuprinzînd următoarele etape principale: tratarea acidului hexafluosilicic cu $KHSO_4$, cu obținerea de K_2SiF_6 (randament 96%); tratarea hexafluosilicatului de potasiu cu amoniac, conform reacției: $K_2SiF_6 + 4NH_3 + 2H_2O \rightarrow 2KF + 4NH_4F + SiO_2$ (randamentul reacției — circa 96%); obținerea unei topituri de compoziția KHF_2-NH_4HF_2 -NH_4F-H_2O; atacul masei topite arătate, la 165—170°C, cu H_2SO_4 concentrat, cu degajare de HF (randament 90%). Se descrie tehnologia de lucru elaborată și se dau diagramele de echilibru pentru sistemele care intervin în fluxul tehnologic de mai sus.

Augustyn, W., Dubik, K., Kossuth, A. și Oskedra, M., Przem. Chem., 53, nr. 2, febr. 1974, p. 98—101.

Tehnologii noi în domeniul obținerii compușilor anorganici ai fluorului. Se prezintă datele tehnice fundamentale privind cercetările efectuate în perioada 1952—1972 la Institutul de Chimie Anorganică din Gliwice-R. P. Polonă, în vederea elaborării unor noi procedee de valorificare a fluorului. Principalele tehnologii noi elaborate sînt următoarele: obținerea fluorurii de sodiu cu granulație grobă prin hidroliza fluosilicatului de sodiu; producerea NH_4HF_2 la presiune normală și ridicată; producerea AlF_3 din Al_2O_3 la 450°C; obținerea AlF_3 în soluție și separarea monohidratului $AlF_3 \cdot H_2O$; obținerea criolitei din fluosilicat de sodiu într-un sistem format din soluție concentrată de NH_4F și NaF cristalin, prin reacție cu $NaAlO_2$; obținerea unor soluții diluate de NH_4F și NaF; obținerea criolitei cu modul criolitic scăzut; obținerea HF prin reacția dintre NH_4HF_2 și H_2SO_4 în aparatură din oțel inoxidabil.

Augustyn, W., Chmiel-Pela, Y. și Rózycka, D., Chem. Prům., **24(49)**, nr. 2, febr. 1974, p. 57—62.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Procedeu continuu pentru obținerea îngrășămintelor lichide de acid polifosforic de extracție. Se descriu procedeul și aparatura necesară pentru producerea îngrășămintelor lichide de tip NP, conținînd P_2O_5 în forma așa-numită „ne-orto", provenită în urma utilizării drept materie primă a acidului fosforic polimerizat (acid polifosforic). Îngrășămintele lichide pe bază de acizi polifosforici prezintă o serie de avantaje considerabile, dînd rezultate superioare în agricultură.

Machej, J. și Gwozdz, H., Chem. Prům., **24(49)**, nr. 2, febr. 1974, p. 70—74.

Higroscopicitatea îngrășămintelor NP de compoziția 18-46. S-a efectuat studiul higroscopicității îngrășămintelor de tipul NP 18—46 prin metodele statică și dinamică, la temperatura de 20, 25 și 30°C și s-a stabilit că valorile umidității critice relative depind de temperatură și conținutul sulfatului de amoniu din îngrășăminte. Granulația, raportul molar NH_3/H_3PO_4 și conținutul de suspensii din acidul fosforic de extracție folosit pentru producerea îngrășămintelor, nu influențează valorile umidității critice relative. Au fost trasate izotermele de absorbție a umidității din aer pentru umiditățile relative ale aerului cuprinse între 80 și 100%, al temperatura de 25°C și s-a stabilit că în cazul creșterii umidității relative a aerului atmosferic are loc și o creștere a absorbției umidității de către îngrășăminte.

Trzesniowski, W., Przem. Chem., 53, nr. 4, apr. 1974, p. 225—229.

CHIMIA ORGANICĂ

Sinteza și proprietățile unor pirazine aliciclice cu cinci și șase membri, alchilate. Au fost sintetizați (prin adaptarea unor metode aplicate la alchilpirazine) o serie de mono-, di- și trialchil-derivați ai 6,7-dihidro-5 H-ciclopentanpirazinei și 5,7,8-9-tetraxidrochinoxalinei, fie prin condensarea α, β-dicarbonililor cu α, β-diamine, urmată de o aromatizare oxidativă, fie prin alchilare de pirazine biciclice. Datele de cromatografie de gaze și spectrale determinate pentru acești compuși au fost utilizate la identificarea unor pirazine biciclice „necunoscute" din compuși naturali.
Foarte numeroase date obținute prin sinteză și determinări spectrale sînt prezentate sub formă de tabele.

Schreiber, W. L., Pittel, A. O. și Vock, M. H., J. Agr. Food Chem., **22**, nr. 2, febr. 1974, p. 269—279.

Fotochimia unor compuși bioactivi; fotoprodusele și cinetica unor bifenili policlorurați. Unele din reacțiile chimice induse de radiații ultraviolete asupra unor hidrocarburi clorurate, în condiții de laborator, au loc și în condiții de cîmp. Identificarea fotoproduselor rezultate și investigarea proprietăților lor chimice, toxicologice și farmacologice sînt necesare pentru a avea o evaluare corectă a meritelor lor implicată în uzul lor curent.
În ultimii ani, au atras atenție considerabilă bifenili policlorurați, întrucît s-a constatat că prezența lor în mediul înconjurător și în alimente este dăunătoare. În scopul elucidării problemelor ridicate au fost sintetizați mai mulți tetraclorobifenili simetrici, iar soluțiile lor în hexan și metanol au fost iradiate la 300 nm în decurs de diferite durate; produsele de fotoliză au fost apoi analizate prin cromatografie de gaze și spectrometrie de masă. S-a observat că în hexan există produse de declorurare, în timp ce în hexanol există produse de metoxilare. Măsurarea vitezelor de fotoreacție a indicat o sensibilă diferență în reactivitate în cazul bifenililor tetraclorurați cu substituenți de clor în poziții diferite din ciclurile aromatice.
Sînt în curs de cercetare alte proprietăți fotochimice ale acestor produse.

Ruzo, L. O., Zabik, J. și Schuetz, R. D., J. Agr. Food. Chem. **22**, nr. 2, febr. 1974, p. 199—202.

COLORANȚI

Coloranți azoici derivați ai acidului ftalic și acidului 1,8-naftalendicarboxilic. Pe linia tendințelor actuale de obținere a unor coloranți cu caracteristici superioare pentru vopsirea materialelor plastice și a lacurilor, se prezintă o sinteză a datelor recente din literatura de specialitate privind realizările în domeniul sintezei unei noi categorii de coloranți, care conțin în moleculă un rest imidic aromatic al acizilor orto- sau para-dicarboxilici. Se prezintă principalii coloranți derivați ai imidelor acizilor ftalic și 1,8-naftalendicarboxilic și metodele de sinteză ale acestor coloranți.

Szadowski, J. și Wojciechowski, K., Przem. Chem., 53, nr. 4 apr. 1974, p. 195—199.

Constituția chimică și sensibilitatea spectrală a emulsiilor fotografice. II. O problemă de cercetare industrială. În lucrare se arată, în cazul a două serii de coloranți, în ce măsură o mică modificare a structurii chimice poate cauza o sensibilă modificare a proprietăților optice și fotografice. Se atrage atenția asupra factorilor sterici care pot conduce la o structură necoplanară prin rotația unui fragment de sistem conjugat în jurul unei axe care corespunde unei legături cu caracter net dublu, sau prin realizarea unei molecule în formă de cruce.

Van Dornael, A., Ind. Chim. Belge, 39, nr. 3, mart. 1974, p. 245—298.

Calcul prealabil al formulelor culorilor. Starea tehnicii. Metrica culorii a devenit un instrument util pentru controlul calităţii produselor colorate, mai ales al coloranţilor şi pigmenţilor necesari pentru acestea. Cea mai importantă şi spectaculoasă ramură a metricii culorii o reprezintă, însă, calculul prealabil al formulelor culorilor pentru textile, lacuri, cerneluri şi materiale plastice.
Pornind de la demonstrarea unui exemplu de culoare, sînt prezentate şi explicate principiile acestor calcule pe bază de diagrame practice. Astfel sînt discutate colorările etalon, dependenţa datelor optice de concentraţii, precum şi exactitatea şi reproductibilitatea datelor optice, calcularea reţelelor cu menţinerea procedeelor de calcul şi folosirea computerelor, corectarea reţetelor etc.

Gall, L., Farbe Lack, **80**, nr. 4, apr. 1974, p. 297—306.

PETROCHIMIE

Piroliza unor hidrocarburi lichide. VII. Descrierea vitezei de descompunere, şi studiul şi calcularea distribuţiei produselor la piroliza unui amestec din şase componente. A fost studiată descompunerea termică a unui amestec din şase componente, format din hidrocarburi cu 6, 7 şi 8 atomi de carbon şi cu structuri diferite. S-a lucrat într-un reactor de laborator, la 1 atm şi la 600—750°C. Pentru descrierea vitezei globale de descompunere s-au aplicat o metodă integrală şi una diferenţială. Calcularea randamentului de piroliză s-a făcut pe baza datelor de piroliză individuală pentru componentele din amestecul iniţial.

Illés, V., Welther, K. şi Szepezi, L., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **84(4)**, p. 407—423.

LACURI ŞI VOPSELE

Influenţa granulometriei, chimiei suprafeţei şi structurii asupra proprietăţilor aplicative ale negrului de fum. După o scurtă trecere în revistă a celor mai importante procedee de fabricare a negrului de fum, sînt discutate şi ilustrate prin diagrame şi scheme influenţa celor trei caracteristici esenţiale asupra aplicabilităţii în tehnică a negrului de fum, şi anume: granulometria, chimia suprafeţei şi structura. Se arată că prima influenţează aproape toate proprietăţile negrului de fum, ca, de exemplu, reologia, necesarul de ulei, intensitatea culorii, tonul, dispersabilitatea. Prezenţa unor grupe cu oxigen la suprafaţa negrului de fum ameliorează capacitatea de înmuiere de către un liant, deci şi dispersabilitatea şi reologia. Structura influenţează în special reologia şi necesarul de ulei al sistemelor pigmentate cu negru de fum.

Schumacher, W., Farbe Lack, **80**, nr. 4, apr. 1974, p. 290—297.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Fluorurarea tetraclorurii de carbon cu fluor din calciu mineral. Studii experimentale au demonstrat posibilitatea obţinerii unor conversii practic complete la realizarea triclorfluormetanului din tetraclorură de carbon şi fluorină, conform schemei:

$$2\ CCl_4 + CaF_2 \rightarrow 2\ CCl_3F + CaCl_2$$

Reacţia a fost efectuată în intervalul de temperatură 485—535°C, într-un reactor cu pat fluidizat conţinînd drept fază solidă microsfere obţinute prin granularea unei fluorine cu grad acid, cu o granulaţie medie de 2 μ.
A fost stabilită ecuaţia de viteză a reacţiei din punct de vedere macroscopic. De asemenea este sugerat un mecanism posibil al acestei reacţii.

Vecchio, M., Stefani, G., Collina, A. şi Dente, M., Chim. Ind. (Milano), **56**, nr. 3, mart. 1974, p. 182—186.

CHIMIA ANALITICĂ

O metodă cantitativă rapidă pentru hidrazida maleică. Anhidrida maleică (1,2-dihidro-3,6-piridazindiona), un regulator de creştere a plantelor de sistem, este utilizat drept inhibitor în culturile de tutun. Metodele uzuale pentru determinarea urmelor de anhidridă maleică nu sînt însă adecvate
În lucrare se propune în acest scop o metodă nouă, rapidă şi directă pentru determinarea anhidridei maleice în tutun şi ţigări. Ea constă în extracţia anhidridei maleice şi determinarea ei sub formă de bis(trimetilsil) derivaţi, care apoi sînt măsuraţi prin cromatografie de gaze cu ionizare în flacără.
Metoda este cantitativă, cu o precizie de 0,1 p.p.m. anhidridă maleică şi poate determina 1 p.p.m. de anhidridă maleică reziduală din plante de tutun sau alte plante.

Haebener, A. F., Schlotzhauer, W. S. şi Chorty k, O. T., J. Agr. Food Chem. **2—2**, nr. 2, febr. 1974, p. 328—331.

Studiul comparativ al metodelor de determinare fotometrică a ionilor clor, perclorat şi a clorului liber. S-a efectuat un studiu comparativ al metodelor de determinare fotometrică a ionilor de clor din cloruri, a ionilor de perclorat şi a clorului liber. S-a stabilit că cele mai indicate metode de dozare fotometrică sînt următoarele: pentru ionii clor — metoda bazată pe distrugerea complexului mercuric al clorului cu ajutorul difenilcarbazonei; pentru ionii de perclorat — determinarea cu cristal-violet şi verde-briliant; pentru clorul liber—reacţia cu orto-toluidină. Se descriu metodele de analiză utilizate.

Pilipenko, A. T. şi Gakal, R. K., Ucr. Him. J., **40**, nr. 5, mai 1974, p. 528—533.

Reacţia aluminiului cu violet de pirocatechină în prezenţa acidului boric. A fost pusă la punct o nouă metodă fotometrică pentru determinarea aluminiului cu violet de pirocatechină în prezenţa unui adaos de acid boric în soluţia analizată. S-a stabilit că în prezenţa acidului boric reacţia de complexare are loc instantaneu, iar intensitatea coloraţiei se menţine constantă în decurs de cîteva ore. Densitatea optică a probelor se determină în cuvete de 20 mm, la $\lambda = 582$ nm.

Maltev, V. F., Volkova, N. P., Paşcenko, E. N. şi Dubinskaia, P. P., Ucr. Him. J., **40**, nr. 5, mai 1974, p. 539—541.

APE REZIDUALE

Experienţe dobîndite la deshidratarea nămolurilor dintr-o instalaţie de purificare pentru ape reziduale din industria chimică. Într-o uzină de la Farbwerke Hoechst AG funcţionează, practic, de şapte ani, o instalaţie de purificare a apelor reziduale industriale. În cursul procesului de purificare chimico-mecanică şi biologică rezultă două tipuri de nămoluri, în stare diluată: 1) un nămol de prelimpezire, alcătuit din hidroxizi de metale şi substanţe organice — ca pigmenţi şi materiale plastice — avînd un conţinut de substanţă uscată de 2—4%; 2) un nămol în exces, alcătuit din material organic-biologic, cu o concentraţie în substanţă uscată de max. 1%. Extragerea apei din aceste nămoluri se efectuează în două etape: 1) prin concentrare; 2) prin deshidratare mecanică. Se prezintă aceste procedee, în special deshidratarea mecanică, pentru care se dau şi unele indicaţii economice.

Bauer, Al. şi Trobisch, K. Chem. Ing. Tech., **46**, nr. 7, apr. 1974, p. 288.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — Bucureşti din Ministerul Industriei Chimice. Redacţia: Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării D.G.P. Tc. nr. 137/6784/1974

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 4 4304

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele care se discută realizarea în cele mai bune condiții ale sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de Partid și de Stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă probleme care interesează cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor și a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale și a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice și electrochimice, care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrarea mineralelor sau de îmbunătățirea calității produselor, mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografie; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări și încercări de utilaje noi, cu obținerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ ȘI DE PROIECTARE

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare și de proiectare sau de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate privind instalații chimice industriale.

c. Probleme de inginerie chimică, de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare.

d. Probleme tehnico-economice privind instalațiile chimice.

e. Probleme legate de exportul de patente ori licențe, precum și de instalații industriale.

f. Modelarea matematică în industria chimică

g. Condiționarea apelor potabile industriale și reziduale.

h. Poluarea atmosferei.

III. PROBLEMELE REFERITOARE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI.

IV. CALITATEA PRODUSELOR ȘI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

V. PROBLEMELE DE PROTECȚIA MUNCII ȘI TEHNICA SECURITĂȚII

VI. PROBLEMELE DE PERFECȚIONARE ȘI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare, Revistei de Chimie, trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltarea a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

COMBINATUL
DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

TURNU MAGURELE

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

UREE GRANULATĂ

- Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

ACID SULFURIC TEHNIC CU CONCENTRAȚIA 95,5—98,5%

TREI TIPURI DE ÎNGRĂȘĂMINTE COMPUSE GRANULATE:

I: 16—48—0 (16% N; 48% P_2O_5; 0% K_2O)
II: 23—23—0 (23% N; 23% P_2O_5; 0% K_2O)
III: 13—26—13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

CENTRALA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE — CRAIOVA

VICTORIA

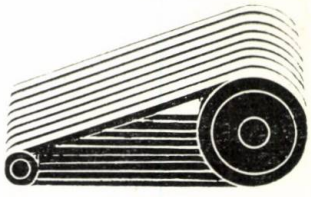
Radial-und Normalreifen sowie Schläuche für Personenwagen, Lastfahrzeuge, Traktoren u.s.w.
Regenerierter Gummi RA, RC
Hoch-und niederdruck Rohre und Schläuche
Keilriemen
Förderbänder
Ebonitprodukte
Dichtungen
PVC — Granulate, Folien, Bodenbeläge, Fliesen, Rohre, Schläuche, Profile, glatte und gewellte Platten
Polyäthylenschlauchfolien, Säcke und Beutel
Spritzgussartikel für Industrie und Haushalt, Fässer, Kanister Warmgeformte Polystyrolerzeugnisse
Aktivholzkohle für die Lebensmittel-, pharmazeutische und andere Industrien

Überzeugen Sie sich selbst von der hervorragenden Qualität der rumänischen VICTORIA — Reifen und technischen Gummiwaren Zu erhalten:
In der Bundesrepublik Deutschland durch unsere Vertretung:
Victoria-Reifen GmbH, 7 Stuttgart 1, Charlottenstrasse 44 Telefon (0711) 234045/46 — Telex 07-22770
Niederlassung: 6451 Dörnigheim, Kennedystrasse 73, Telefon (0-61-81) 44381
In der Niederlanden und Belgien
durch die Firma Grand Prix, Oirshot 2391, den Henvel 3

Exporteur:

VICTORIA Danubiana

Danubiana
export * import



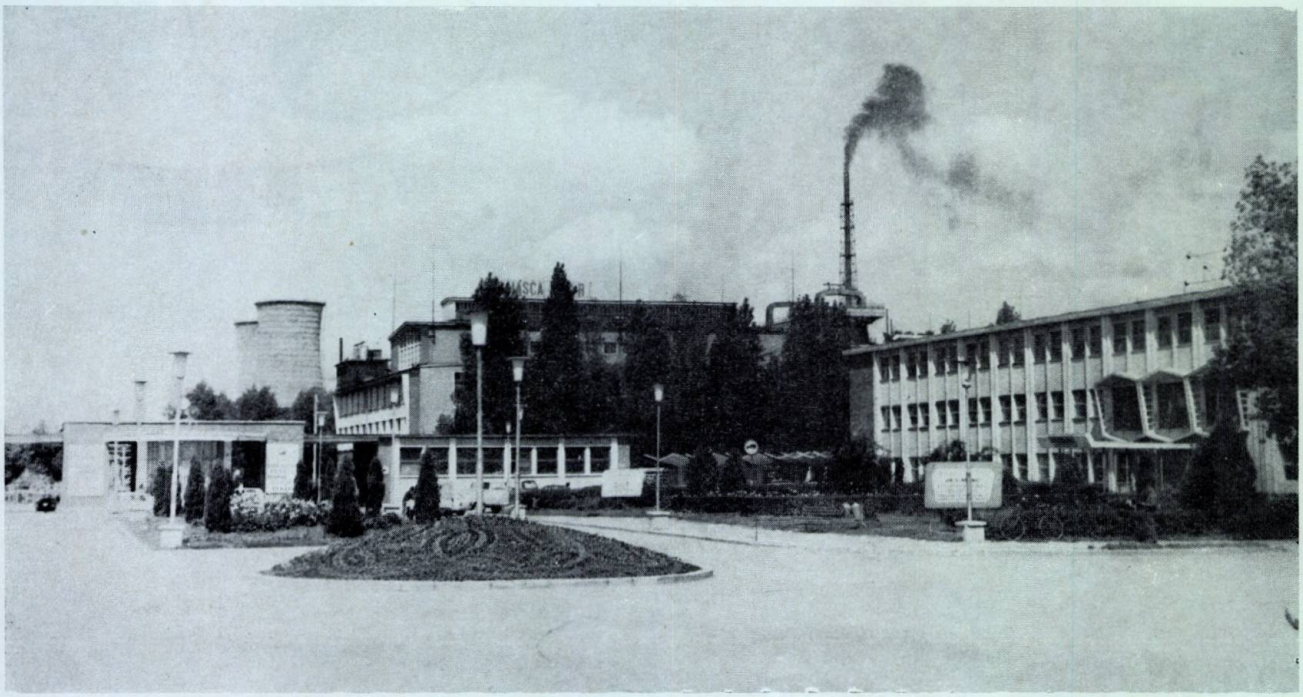
Bukarest — Rumänien, Bd. Republicii 10, Postfach 764
Telefon: 13-50-68, Fernschreiber: 184, 185, Telegr. — Adr.: DANEXIM

REBONEX

OMBINATUL
TROCHIMIC
IEȘTI

lorificînd superior unele uleiuri din industria petrolieră și cocso-chimică, oduce negru de fum de înaltă abraziune de tip HAF și ISAF — cunoscuta apreciata marcă REBONEX — utilizat cu succes în industria anvelopelor. Detalii și mostre se obțin la:

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII
ȘI PETROCHIMIE
PLOIEȘTI — ROMÂNIA



COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Piatra Neamţ

UNITATE CU TRADIȚIE ÎN FABRICAREA FERTILIZANȚILOR PE BAZĂ DE AZOT

livrează:

diverse sortimente de azotat de amoniu şi nitrocalcar ✦ uree cristalizată şi granulată ✦ amoniac tehnic ✦ azot lichid

AZOTATUL de amoniu și nitrocalcarul sînt îngrășăminte cu o largă utilizare în agricultură. Fiind neaglomerabile și cu un conținut variabil în azot, satisfac toate exigențele consumatorilor. Livrate sub formă de granule, aceste îngrășăminte se încorporează ușor în sol și permit o nutriție echilibrată a culturilor.

UREEA este un produs cu multiple utilizări în industria rășinilor sintetice, detergenților, medicamentelor, petrolieră, textilă și alimentară, precum și pentru medicină și cosmetică. Ureea reprezintă în același timp un îngrășământ superior, adaptabil pentru o mare diversitate de plante tehnice și cerealiere, fiind folosită și ca adaos în furajarea animalelor, pentru a stimula sinteza biochimică a proteinelor.

AMONIACUL are o importanță deosebită atît pentru agricultură, cît și pentru industrie. Astfel amoniacul este folosit la fabricarea îngrășămintelor cu azot sau ca îngrășământ direct, sub formă de amoniac anhidru sau de apă amoniacală, fiind considerat unul dintre principalele îngrășăminte lichide cu azot. În scopuri industriale, amoniacul are utilizări importante în obținerea explozivilor, materialelor plastice, fibrelor sintetice, sodei calcinate, ca agent de refrigerare și solvent.

AZOTUL lichid se folosește ca fluid criogenic. În această calitate cunoaște numeroase aplicații: electronică, laborator: pentru cercetare, control, analize; separarea gazelor prin distilare fracționată, producerea ceții artificiale, tratamente termice, conservarea preparatelor biologice etc.

Realizează prin

întreprinderile

de specialitate

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI

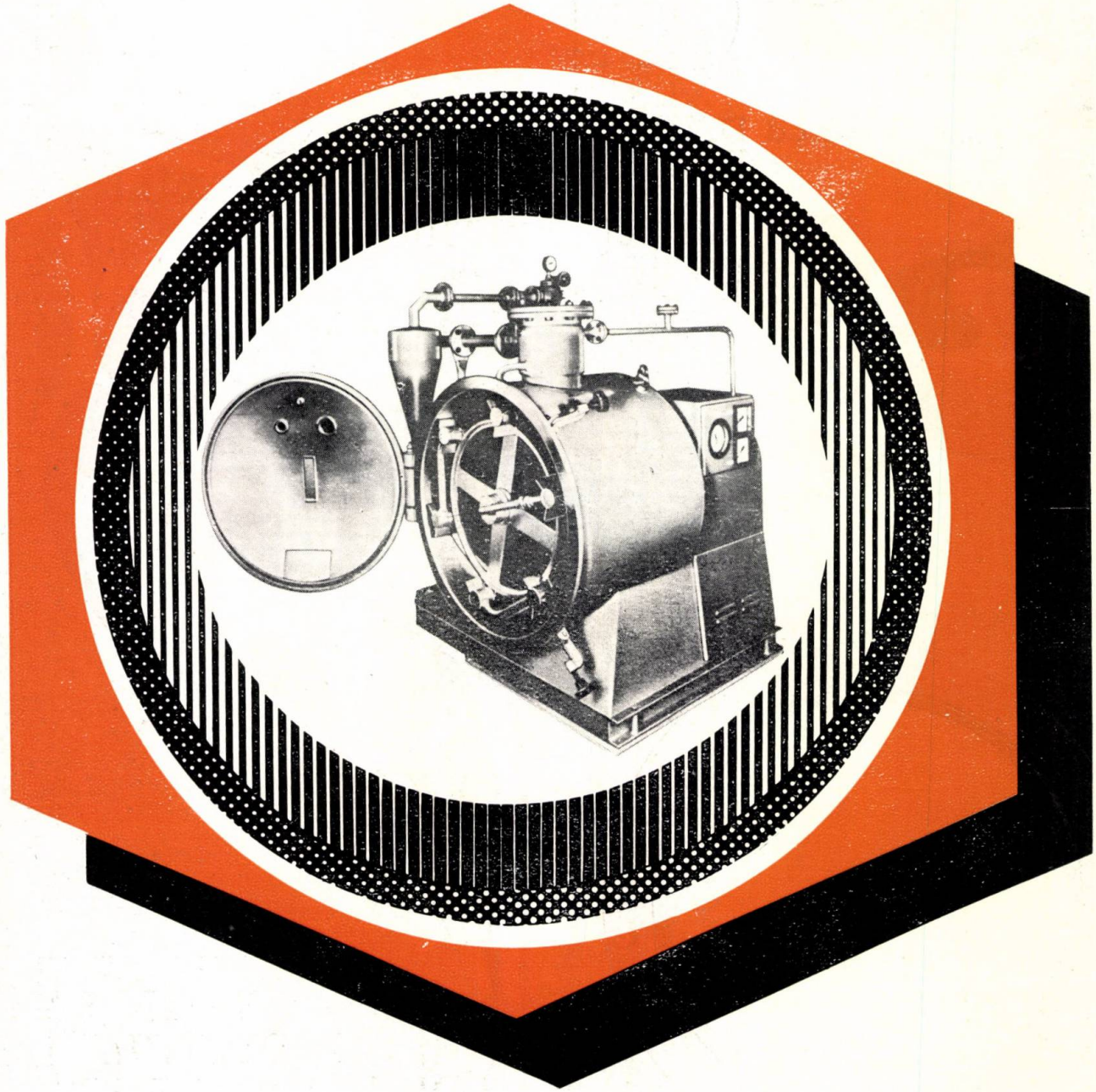
București — România
Bd. Ion Șulea nr. 309 Sector 4
Telefon: 43.35.50 Telex: 011.448

COLOROM — Codlea și SINTOFARM — București

Coloranți acizi, coloranți cromatabili, coloranți cationici pentru fibre poliacrilonitrilice, coloranți cationici, coloranți direcți, coloranți reactivi, coloranți de sulf, coloranți de cadă, azonaftoli, pigmenți organici, coloranți de semilînă, induline, nigrosine, coloranți anionici pentru piele și blănuri etc.

SINTEZA — Oradea

Pigmenți anorganici pentru industria de lacuri și vopsele, mase plastice și cerneluri poligrafice
Insecticide organo-fosforice pentru combaterea dăunătorilor din agricultură
Lacuri și vopsele
Produse chimice pentru industria farmaceutică



Pentru o tehnică perfectă a vidului

În acest scop ne concentrăm eforturile de mai multe decenii, în elaborarea programului nostru de cercetare și de dezvoltare. Livrăm echipamente cu un înalt grad de tehnicitate, instalații de vid sau agregate separate pentru toate domeniile tehnologiei de laborator sau de producție industrială.

Pe plan mondial s-au impus în special instalațiile noastre de uscare în vid cu cilindrii, instalațiile cu palete sau cu tambur rotativ, dulapurile de uscare în vid și . . .

Dacă doriți ca instalațiile dumneavoastră de vid să prezinte un înalt nivel de perfecțiune tehnică și o eficiență economică maximă găsiți în noi un partener ideal, cereți informații detaliate.

VEB
Vakuumtechnik
Sangerhausen

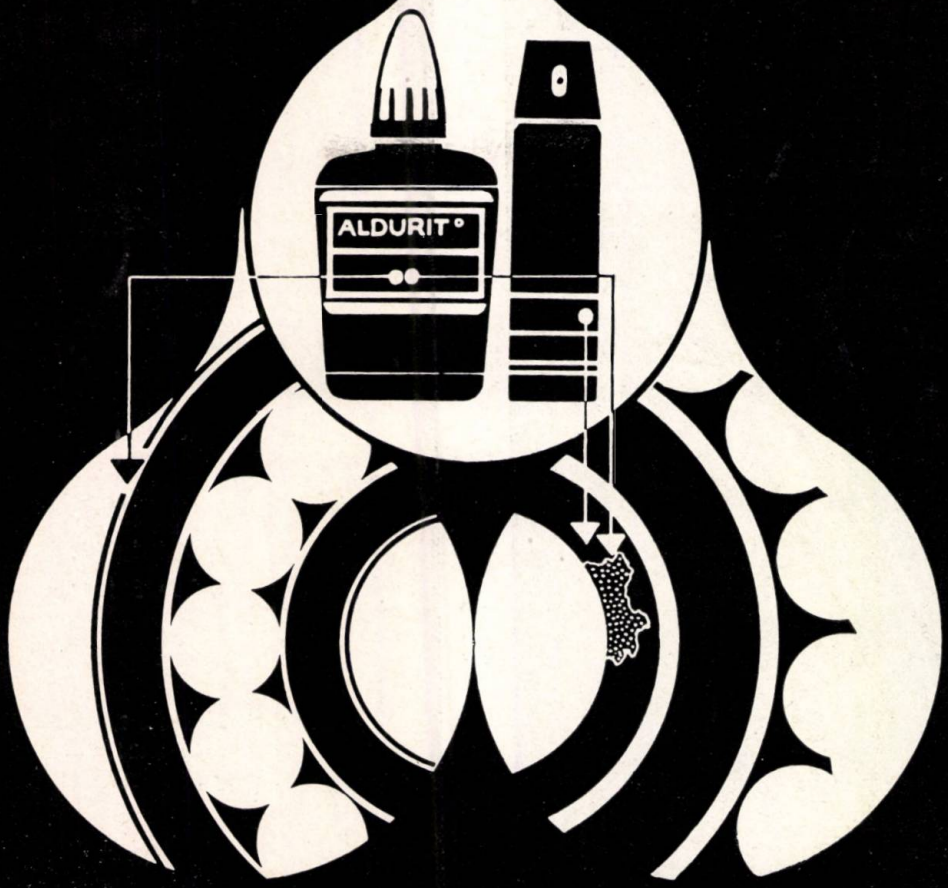
Vă rugăm să ne vizitați la
Tîrgul Internațional București
T I B '74
13—22 octombrie 1974 Piața Scînteii
pavilion T

Exporteur:
INVEST EXPORT
Volkseigener Außenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen Republik
DDR - 108 Berlin, Johannes-Dieckmann-Str. 7/9

PUBLICOM

O NOUĂ CALE PENTRU
REDUCEREA CHELTUIELILOR

ALDURIT®



CE REPREZINTĂ ALDURIT®?

Un nou tip de chit monocomponent lichid pe bază de rășini sintetice cu multiple posibilități de aplicare în construcția de mașini și în lucrări de reparație. După aplicarea acestui chit între două metale are loc priza și prezintă

Gama largă de vîscozitate, între 15—15 000 cP, permite completarea jocurilor de la 0,05 la 0,35 mm și prezintă o rezistivitate de la 50—150 kgf/cm², în intervalul de temperatură de la —50 la +150°C. La nevoie piesele pot fi readuse în stare inițială prin încălzire la 180°C sau prin aplicarea unei forțe superioare limitei de rezistivitate a chitului.

CUM ȘI CÎND SE FOLOSEȘTE ALDURIT®?

În contact cu fierul și cuprul Aldurit® face de la sine priză. În combinație cu activatorii speciali, care se livrează împreună cu Aldurit®, polimerizarea se produce și pe alte metale ca și pe o serie de materiale plastice. Activatorii reduc de asemenea și durata de polimerizare la cîteva minute. Pentru diferite domenii de aplicare au fost realizate patru tipuri de Aldurit®.

Tip N — pentru fixarea lagărelor pe axe, etanșarea dispozitivelor hidraulice și pneumatice. Se elimină prin aceasta necesitatea unei respectări riguroase a toleranțelor dimensionale.

Tip S — pentru fixarea și asigurarea pieselor expuse oscilațiilor.

Aldurit® înlocuiește alte metode de asigurare prea costisitoare.

Tip V și W — pentru asigurarea de îmbinări cu filet, tub sau flanș, pentru etanșarea de blocuri de motoare etc.

ALDURIT® + PULBERE METALICĂ

O nouă posibilitate de aplicare se realizează printr-o combinație de Aldurit® și diferite pulberi metalice. Un amestec de Aldurit® și metal poate fi folosit în mod avantajos și sigur pentru corectarea pieselor matrițate sau prelucrate greșit, ca și pentru repararea economică a unor piese defecte. La cerere pot fi livrate pulberi metalice împreună cu Aldurit®. O documentare cuprinzătoare în legătură cu aplicarea de Aldurit® vă stă la dispoziție.

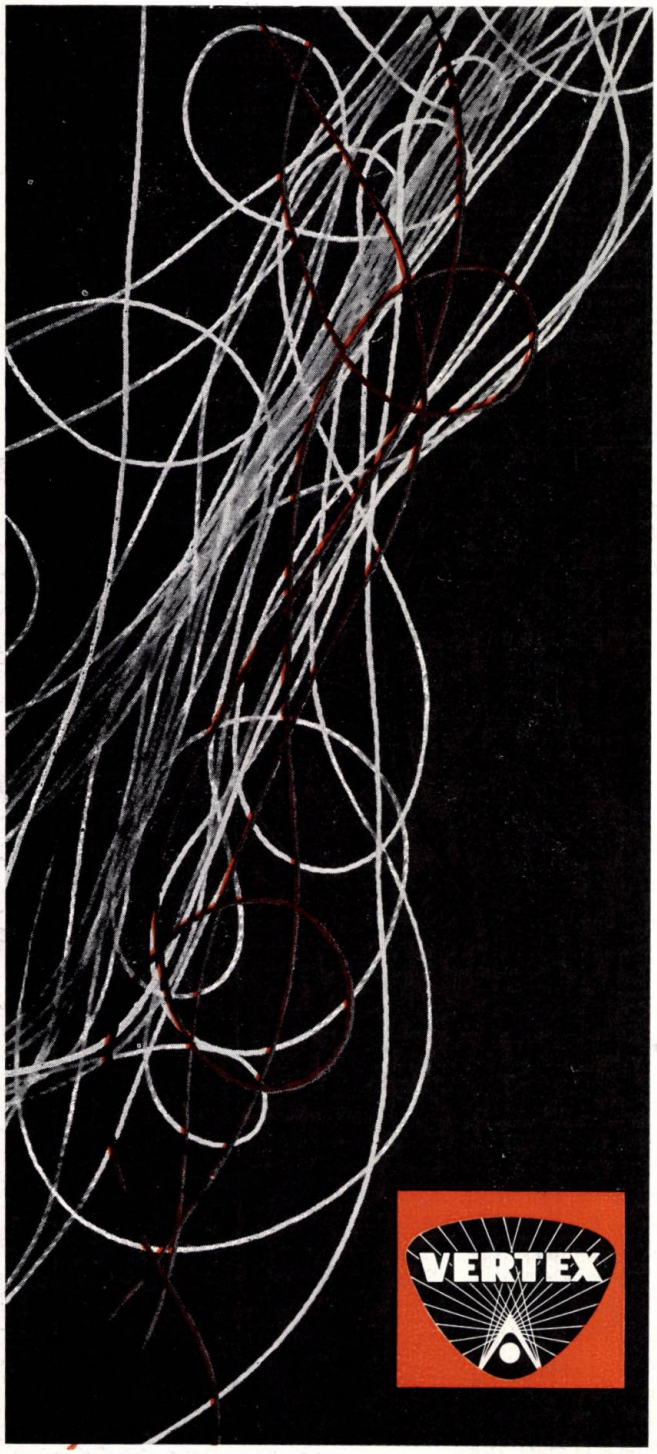
Unicul exportator

CHEMAPOL

CHEMAPOL AG
Kodansca 46
100 10 Praha 10
R.S. Cehoslovacă

Telefon 715
Telex 122021

FIBRE DE MĂTASE DIN STICLĂ •
UN MATERIAL AL PREZENTULUI
ȘI VIITORULUI



Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice:
— semitort de sticlă (pentru procedeele de extrudere, de trefilare și de bobinare);
— rețea de mătase de sticlă (pentru fabricație manuală);
— mătase de sticlă tăiată;
— fire de mătase din sticlă — benzi de mătase din sticlă.

PRODUCĂTOR: VERTEX LITOMYŠL, SKLOPLAST, TRNAVA, CEHOSLOVACIA,
EXPORTATOR: GLASSEXPORT A. G. LIBEREC — CEHOSLOVACIA

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE
ROUMAINE
DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco, Bucarest—Roumanie
Téléphone : 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr. : PUBLICOM, Bucarest

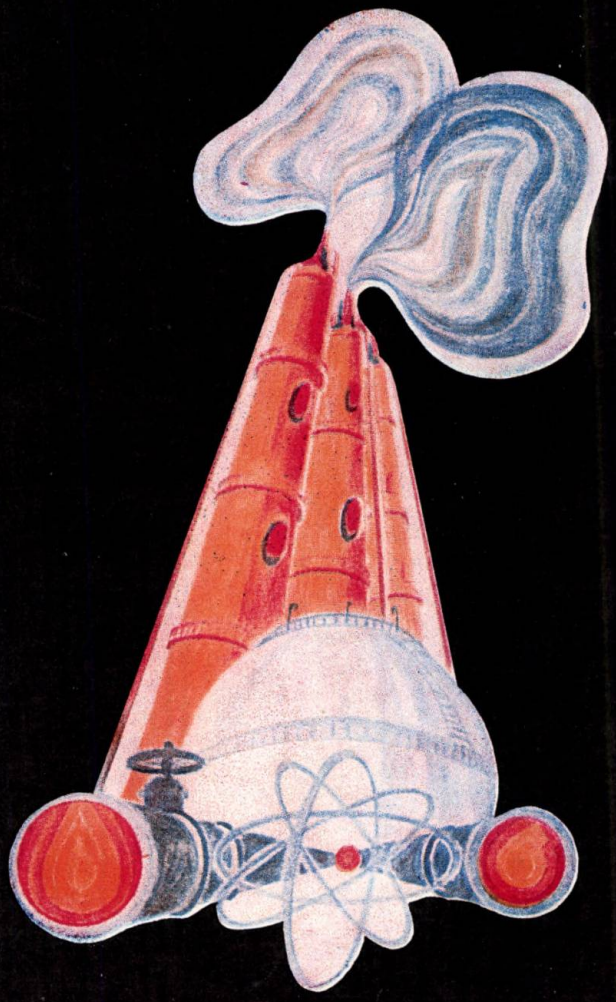
RÉCLAME

✧ *Moderne*

✧ *Frappante*

✧ *Efficiente*

adresée au marché roumain en pleine évolution



R.D.G. • CHIMIA

promovează progresul

în toate domeniile industriale.
În cazul în care vă interesează oferta noastră de produse de înaltă calitate

- substanțe de finisare pentru industria textilă și de pielărie
- pesticide și insecticide
- adezivi pentru diferite domenii de aplicare

vă rugăm să vă adresați nouă vă informăm cu plăcere.

CHEMIE·EXPORT·IMPORT
DDR 1055 BERLIN STORKOWER STRASSE 133
TELEX BERLIN 112171 AHBC DD
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

25 de ani Republică Democrată Germană
25 de ani partener economic și comercial de nădejde

La Tîrgul din Leipzig ne puteți vizita în incinta Tîrgului în clădirea de pe lîngă pavilionul 1 și la Dresdner Hof et. IV.

Microscopul ERGAVAL®

Microscop pentru lumină incidentă pentru lucrări curente, cercetare și învățămînt

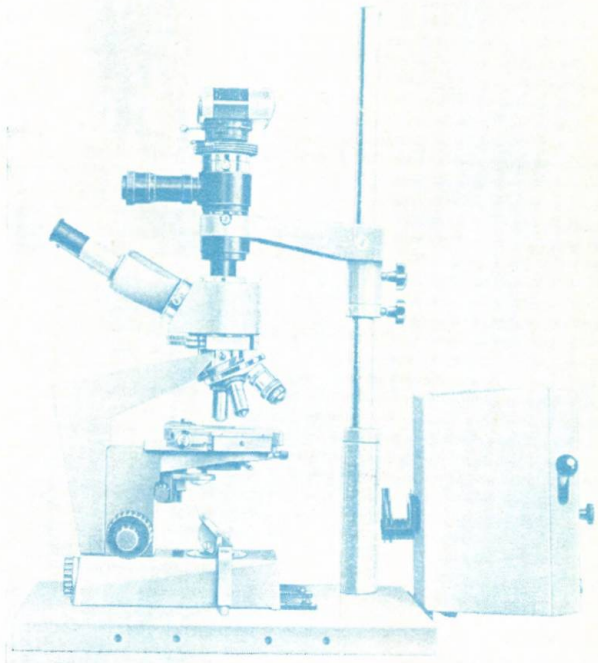
Pentru:

- observare subiectivă, numărători, măsurători, desene, microfotografie (inclusiv cu expunere automată), micrugie.
- procedee de iluminare cu cîmp luminos și obscur, contrast de faze, fluorescentă și polarizare calitativă
- Domeniu de mărire a instalației de bază: 32× . . .1600 x.

Avantaje:

- masa obiectivului fixă
- întreținere extrem de ușoară
- observare comodă și fără oboseală

CARL ZEISS JENA



(Referire la Tîrgul Internațional București)

VEB Carl Zeiss JENA · DDR

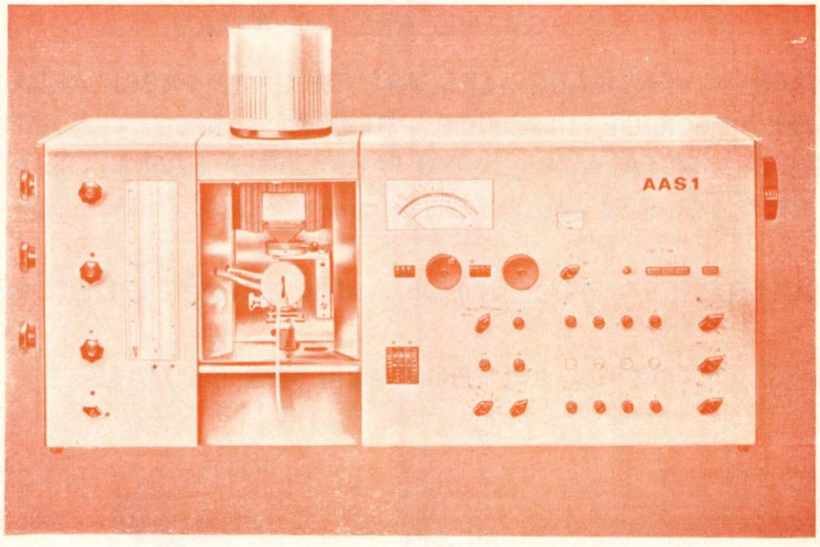
Deutsche Demokratische Republik

PUBLICOM

Rapid, multilateral, economic . . .

Spectrometrul de absorbție atomară AAS 1 un produs al VEB Carl Zeiss JENA pentru analize fotometrice cu flacără în absorbție și emisie cu numeroase accesorii.
Datorită randamentului, a multilateralității și a tehnicității avansate, AAS 1 poate fi folosit atît pentru lucrări curente ca și pentru o muncă de cercetare exigentă.
o muncă de cercetare exigentă.
Timpul necesar de la introducerea probei pînă la obținerea valorii finale măsurate este mai scurt decît 5 sec. Cantitatea folosită pentru analiză se rezumă la mai puțin decît 0,5 ml.

CARL ZEISS
JENA



(Referire la Tîrgul Internațional București)

VEB Carl Zeiss JENA · DDR

Deutsche Demokratische Republik

PUBLICOM

APARATE ȘI EVAPORATOARE

KESTNER

7, rue de Toul

59046 LILLE Cedex

(Franța)

Tel. Lille (20) 57.34.60
R. C. Lille 54 8 64

Telex Kestner-Lille 81682
No INSEE : 215.59 350.0.016

*

PROCEDEE, MATERIALE ȘI INSTALAȚII COMPLETE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ȘI FARMACEUTICĂ

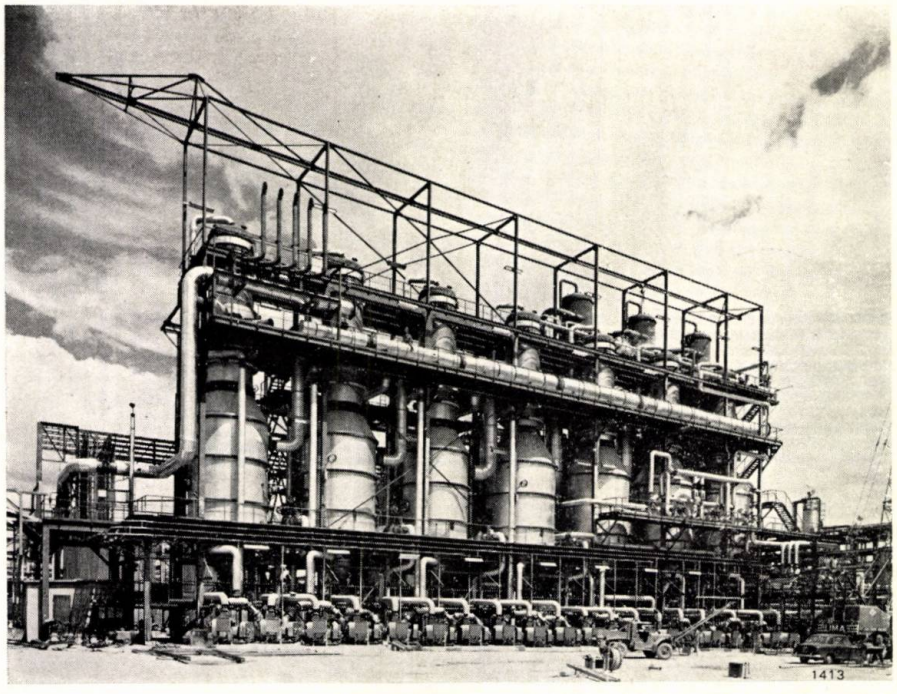
EVAPORARE — CONCENTRARE — DISTILARE — ÎNCĂLZIRE — RĂCIRE
DEGAZARE — DIZOLVARE — USCARE — CRISTALIZARE — CONDENSARE
TOPIRE — SOLIDIFICARE — AMESTECARE — SEPARARE — FILTRARE — GRANULARE — GLASARE

POMPARE — VENTILARE — SPĂLARE DE GAZE FABRICAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR SOLIDE ȘI LICHIDE — REACȚII CHIMICE — POLIMERIZĂRI — FIERBERI — INSTALAȚII PENTRU FABRICAREA RĂȘINILOR SINTETICE

KESTRA : material special pe bază de rășini sintetice și diferite materiale de umplutură, rezistent la coroziune

CONCENTRAREA EFLUENȚILOR RADIOACTIVI DE DECONTAMINARE

OBȚINEREA APEI DULCI din APA DE MARE

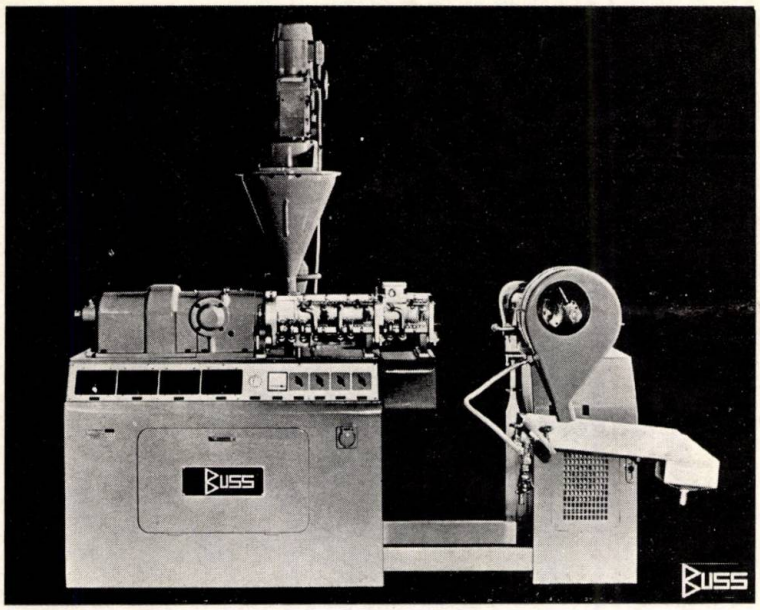


Evaporator KESTNER cu multiplu efect pentru concentrarea aluminatului de sodiu

RECUPERAREA și VALORIFICAREA PRODUSELOR POLUANTE

*

INFORMAȚII SPECIALE LA CERERE



CONSTRUCȚII DE MAȘINI ȘI INSTALAȚII BUSS

- Baza de pornire a instalațiilor proiectate și livrate de firma BUSSAG, Basel- Elveția, pentru procesele moderne de preparare din industria de materiale plastice și industriile înrudite este malaxorul BUSS, renumit în întreaga lume.
- Principiul unic de funcționare realizat cu ajutorul melcului care pe lîngă mișcarea rotativă mai are și o mișcare axială de dus-întors, precum și controlul riguros al temperaturii asigură o calitate excelentă și constantă a produselor. Procesul continuu de lucru poate fi automatizat integral.
- Malaxorul BUSS servește la amestecarea, malaxarea, colorarea, plastifierea, degazarea și omogenizarea continuă a rășinilor termoplastice și termorigide, la dispersarea coloranților, precum și la alte procese realizate în fază plastică sau vîsco-plastică.
- In cadrul Tîrgului din București va fi expusă o instalație de laborator PR 46 pentru lucrări diferite experimentale în sectoarele: materiale plastice, chimie și coloranți.
- Această mașină de laborator sau experimentală este concepută în primul rînd pentru elaborarea principiilor de lucru și a datelor pentru instalațiile productive la un minimum de cheltuieli și de materiale.
- In afară de aceasta, mașina PR 46 aduce servicii prețioase în determinarea rețetelor de lucru.
- Astfel, ea servește, de exemplu, în sectoarele de preamestecuri de bază și preamestecuri de colorare la stabilirea rețetei de pigmenți.
- Un alt exemplu este cel din industria pulberilor de lacuri. Aici mașina PR 46 servește la o reală optimizare a rețetei, în sensul că ajută la studiere cu cheltuieli minime, a influenței adaosurilor de natură chimică, cum sînt, felul agenților de întărire, de întinderea luciului etc.
- In afară de aceasta mașina PR 46 servește și la realizarea mostrelor, un proces care nu poate fi realizat economic pe unitățile productive.
- Mașina are o capacitate de 5—40 kg/h, în funcție de produsul urmărit și de instalațiile auxiliare cu care este dotată.
- Mașina poate fi folosită și pentru producția de mică serie. Execuția ei robustă o face aptă și pentru producția continuă.

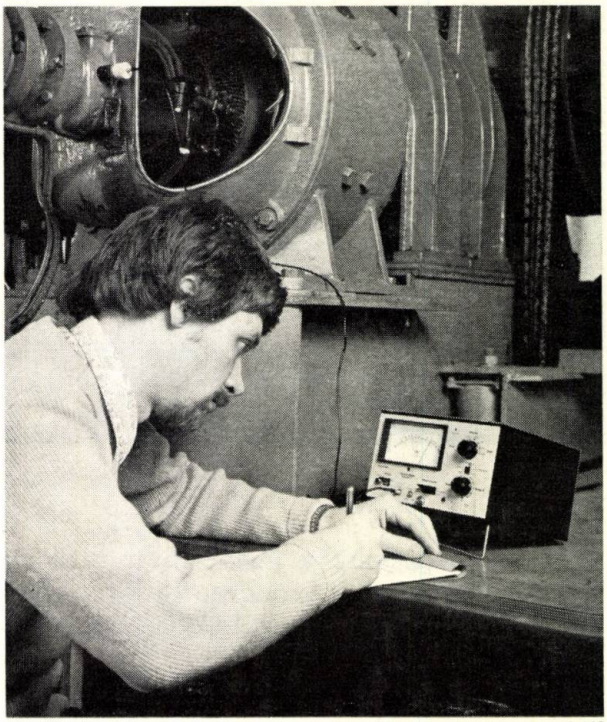
PUBLICOM

Controlul vibratiilor al echipamentelor industriale

Cu ajutorul noului măsurător de vibratii portabil Brüel & Kjær puteți efectua un control permanent al nivelului de vibrații al oricărui utilaj, pentru evitarea de întreruperi costisitoare.

Vă putem deasemenea oferi instalații automate individuale, pentru controlul nivelului de zgomot sau de vibrații, actionate cu ajutorul calculatoarelor electronice și prevăzute cu indicatoare de alarmă la distantă.

Pentru a obține o documentație complectă privind programul B & K de echipamente de control, binevoiți a ne contacta la Pavilionul K din cadrul Tirgului International de la București în luna Octombrie 1974.



74-113

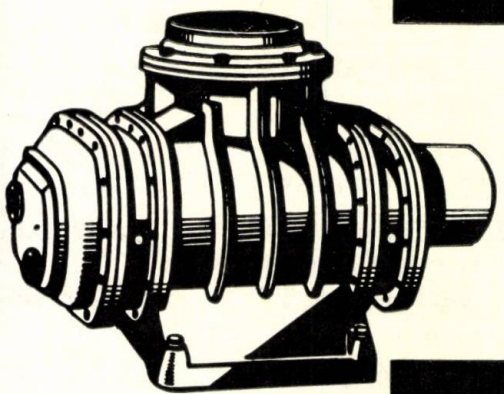
Brüel & Kjær DK-2850 NÆRUM, DENMARK

Instrumente electronice de măsură pentru acustică și vibrații.

POMPE DE VID DIN R. D. GERMANĂ

cu pistoane profilate (tip Roots) și cu șaibe rotative, pentru procese de uscare în industria chimică, procese de uscare și impregnare în industria electrotehnică, tratare în vid a topiturilor de metal, aspirații de gaze, amestecuri de gaze în metalurgie, și pentru toate procesele de vid din domeniul tehnicii fine. Randament ridicat, gabarit redus, securitate de exploatare mare.

VEB KOMBINAT PUMPEN UND VERDICHTER
402 HALLE/SAALE
IV. TURMSTRASSE 94—96
R.D. GERMANĂ



Exportator:
Technocommerz GmbH
108 Berlin-Johannes-Dieckmann
Strasse 11—13
Republica Democrată Germană

CUPON VEB Kombinat Pumpen und Verdichter
402 Halle/Saale IV. Turmstrasse 94—96
R. D. Germană

Bitte senden Sie kostenlos und unverbindlich weitere Informationen über Vakkuumpumpen.

Firma .....

Adresa .....

Oraș .....

Secția de politică a comerțului Ambasada R. D. G. din România
T K B Technocommerz GmbH BUCUREȘTI Calea Dorobanților, nr. 14

Vă rugăm să ne vizitați la Tirgul Internațional București T. I. B. '74

IPROCHIM

INSTITUTUL CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
INSTITUTUL DE PROIECTĂRI
TEHNOLOGICE PENTRU
INDUSTRIA CHIMICĂ
BUCUREŞTI — ROMÂNIA
Bd. Republicii nr. 32
Telefon : 13.70.80
Telex : 0118 3741

FIBRE CHIMICE
— Fire textile poliamidice
— Reţele cord şi fire texturate pentru covoare
— Caprolactamă
— Fibre polinitrilacrilice
— Fire şi fibre poliesterice
— Fire şi fibre artificiale celulozice

SINTEZE ORGANICE
— Amine, Detergenţi, Alcooli, acizi graşi, cleiu de oase şi gelatină
— Auxiliari textili
— Furfurol
— Organofosforice

— Pielărie, cauciuc, intermediari
— Piele sintetică
— Poliesteri şi produse epoxidate
— Antioxidanţi

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE
— NH_3, acid azotic, uree
— Azotat de amoniu, nitrocalcar
— Acid sulfuric, acid fosforic
— Îngrăşăminte complexe

PRODUSE CLORURATE
— Clorosodice
— Insectofungicide
— Solvenţi cloruraţi
— Fabrici de oxigen, azot

— Folii poliesterice
— Fibre polipropilenice celofan
— Mat. fotosensibile

— Medicamente de uz uman şi veterinar
— Medicamente antituberculoase
— Medicamente antipiretice
— Medicamente antibiotice
Cosmetice
Coloranţi

PRODUSE SODICE ŞI SĂRURI ANORGANICE
— Sodă amoniacală
— Silicat de sodiu
— Săruri de bariu, bor
— Bicromat
— Pigmenţi

PROTECŢIA MEDIULUI
— Tratări ape reziduale din ind. chimică
— Captarea SO_2 din gaze diluate
— Captarea şi valorificarea gazelor cu F

— Anvelope
— Articole tehnice din cauciuc
— Produse prelucrate din materiale plastice
— Vopsele şi răşini sintetice
— Cerneluri
— Adezivi
— Protecţii anticorosive

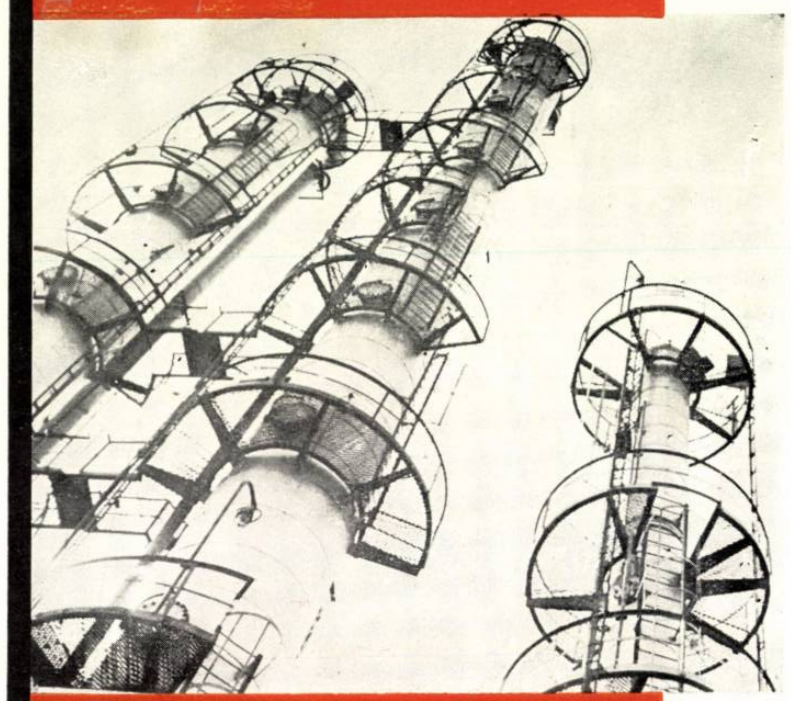
— Vitamine, sulfamide
— Biostimulatori, instalaţii universale
— Instalaţii de condiţionare medicamente
— Soluţii injectabile

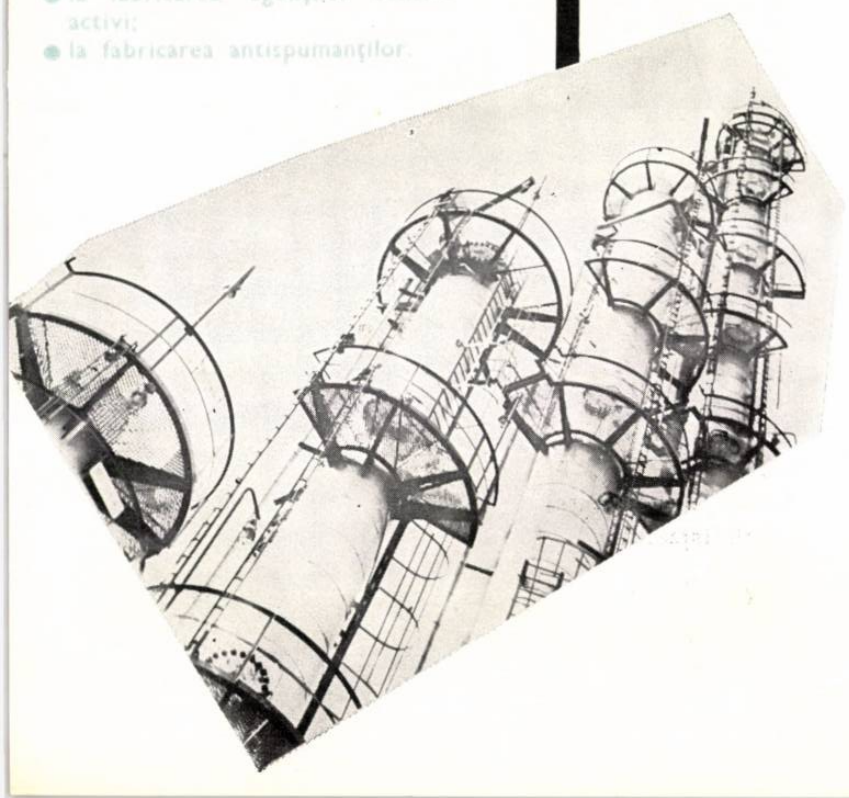
Produse de oxo—sinteză

n-Butanol
i-Butanol
Octanol (2-etilhexanol)
Aldehidă izobutirică

Produse organice de calitate superioară, cu largi întrebuințări:

- în industria maselor plastice;
- în industria lacurilor, pe bază de nitroceluloză și rășini alchidice;
- în industria plastifianților (dibutilftalat);
- ca solvent, la fabricarea pielii artificiale și la extracția uleiurilor, drogurilor și parfumurilor;
- ca agent de extracție la fabricarea antibioticelor, vitaminelor și hormonilor;
- la fabricarea lubrifianților sintetici;
- la fabricarea agenților tensioactivi;
- la fabricarea antispumanților.





PRODUCĂTOR:
Centrala industrială
de produse anorganice
Rîmnicu Vîlcea

Rm. Vîlcea—Jud. Vîlcea
Tel. 16.100 ✦ Telex: 018416

Combinatul chimic Rm. Vîlcea

Solvenți organici

TETRACLORURĂ DE CARBON

- la fabricarea agenților frigorifici;
- în procese de extracții și curățire uscată;
- în procesul de obținere a staniului din reziduurile de cositorire.

PERCLORETILENĂ

- solvent de curățire și degresare a metalelor;
- agent de curățire în spălătorii chimice;
- solvent pentru lacuri și vopsele, grăsimi, uleiuri, gudroane, cauciuc.

DICLORETAN

- solvent pentru uleiuri și grăsimi;
- intermediar în industria chimică organică, în industria medicamentelor;
- solvent de degresare în fabricarea aparatelor optice.

EXPORTATOR
CHIMIMPORTEXPORT
BUCUREȘTI • ROMÂNIA
B-dul Republicii Nr. 10, Tel. 16.06.36
Telex 184—185

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE CRAIOVA

COMBINATUL CHIMIC—CRAIOVA

Produce și livrează:

I. PRODUSE ANORGANICE

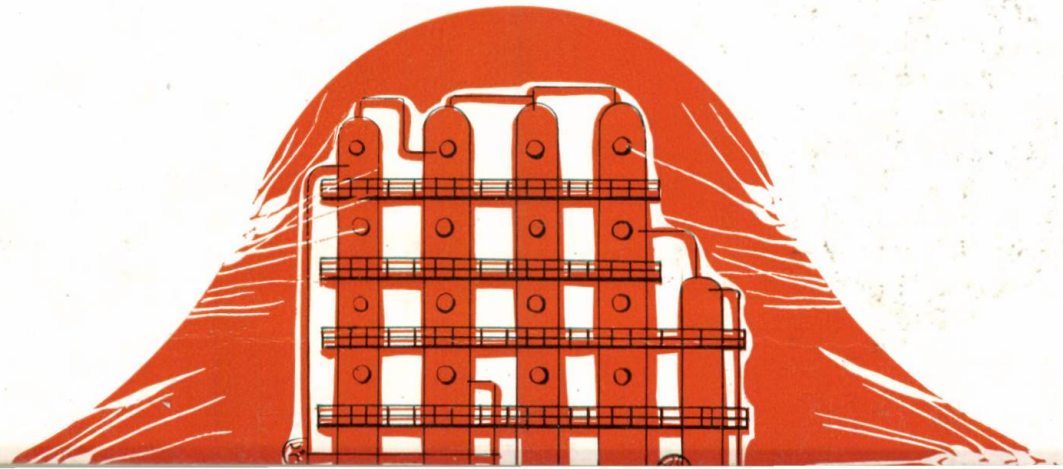
- oxigen tehnic
- oxigen lichid
- azot comprimat
- azot lichid
- bioxid de carbon lichid
- amoniac tehnic
- azotat de amoniu
- uree îngrășământ
- uree furajeră
- uree tehnică
- nitrocalcar
- îngrășăminte foliare cu conținut de microelemente
- îngrășăminte lichide complexe pentru culturi intensive

II. PRODUSE ORGANICE

- acetaldehidă
- paraacetaldehidă
- acid acetic
- butanol
- metiletilpiridină
- acid nicotinic zootehnic
- acid nicotinic farmaceutic
- acid izonicotinic
- alfa-picolină
- acetat de butil
- acetat de metil
- acetat de vinil monomer
- alcool polivinilic soluție N. 65—98
- poliacetat de vinil: sortimente plastifiate și neplastifiate

III. CATALIZATORI

- pentru conversia gazului metan
- pentru conversia oxidului de carbon
- pentru sinteza amoniacului pentru desulfurarea gazului metan
- pentru oxidarea bioxidului de sulf
- pentru hidrogenarea croton-aldehidei
- pentru sinteza acetatului de vinil
- pentru hidrofinarea produselor petroliere
- pentru hidrodesulfurarea distilatelor petroliere
- pentru oxidarea etilenei



Intreprinderea de antibiotice Iași

INTREPRINDEREA DE ANTIBIOTICE IAȘI, realizează o gamă variată de produse printre care: antibiotice de biosinteză și produse de semisinteză, vitamine, hormoni, unguente și supozitoare, biostimulatori pentru uz veterinar, L — lizină HCl furajeră.

Tehnologiile moderne de fabricație, utilajele și instalațiile complexe pe care le posedă și personalul de înaltă calificare, permit fabricarea unor produse corespunzătoare normelor internaționale de calitate.

Calitatea medicamentelor obținute este riguros controlată prin efectuarea tuturor analizelor necesare determinării purității, toxicității, conținutului în substanțe active, al stabilității lor în timp.

Produsele realizate sînt apreciate în străinătate fiind exportate în peste 30 țări din Europa, America de Sud, Asia etc.

Dintre ultimile produse pentru export Intreprinderea de Antibiotice Iași, realizează o gamă de extracte vegetale și substanțe active pure din plante, ca:

VALUTENS (extract total din Vinca Minor) cu acțiune hipotensivă pronunțată și prelungită.

LANATOZID C — indicat în tratamentul insuficienței cardiace.

DESACETILLANATOZID C — cardionic ce asigură o toleranță perfectă și securitate în utilizare ce permite folosirea lui și în pediatrie.

ACETILDIGITOXINĂ — cardiotonic utilizat în insuficiența cardiacă.

La acestea se mai adaugă Lanatozid A și acidul lisergic produse intermediare pentru fabricarea Acetil digitoxinei, metilergometrinei, metherginului și metisergid-ului.

1496

REVISTA DE CHIMIE

10

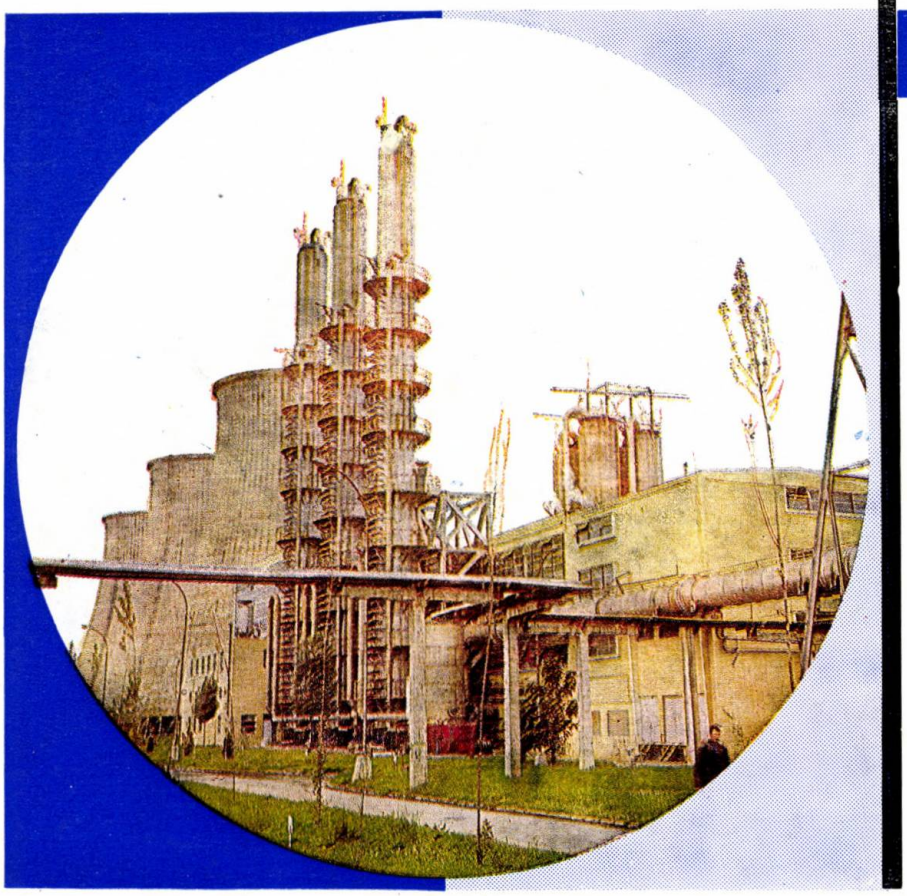
OCTOMBRIE 1974 ★ Vol 25 p. 781—860 ★ BUCUREȘTI—ROMÂNIA

EDITATĂ DE
INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Combinatul de îngrășăminte chimice Tg. Mur

produce
și
livrează

- **Oxigen tehnic** **99,8 %**
- **Argon pur** **99,99 %**
- **Amoniac anhidru** **99,8 %**
- **Azotat de amoniu — îngrășământ granulat neaglomerabil 33,5 % N**
- **Hîrtie fotografică—diverse sortimente**



COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINT CHIMICE TG. MUREȘ

Str. Gh. Doja, nr. 300
Telefon: 14614 — 14620
Telex: 035246

AZOMUREȘ

Nr. 10
OCTOMBRIE
VOL. 25
1 9 7 4

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

I. ANGHELACHE 781—787 **Stadiul actual al fabricării proteinelor din hidrocarburi**

F. DANEȘ, GH. IONIȚĂ, O. LANDAUER și V. PĂRĂUȘANU 788—792 **Studiul termodinamic al soluțiilor de mono și diglicoleteri cu alcoolii normal și izo alifatici C_1-C_4.**

C. LEONTE, L. IFRIM, GH. MIHĂILĂ, I. NIȚU și ST. RITTER 793—796 **Cercetarea procesului de descompunere termică a carbonatului de calciu precipitat, rezultat în procesul de caustificare.**

I. GRIGORIU I. BALASANIAN și F. MATEI 797—803 **Modelarea procesului de prăjire a piritelor în strat fluidizat. I. Stabilirea modelelor macrocinetice**

R. Z. TUDOSE, R. BUTNARU, A. BILANICI, A. CONESCHI și B. ILIESCU 804—810 **Curgerea bulelor de gaz prin lichide nenewtoniene.**

M. FILIPESCU — ȚECULESCU 811—815 **Mișcarea ondulată a filmelor subțiri de lichid.**

V. RADCENCO 816—821 **Stabilirea expresiei randamentului exergetic al detentoarelor cu piston și turbodetentoarelor utilizate în tehnica temperaturilor joase.**

C. FIROIU 822—825 **Depunerea galvanică a aliajelor A_g-C_d. I. Studiul curbelor de polarizare catodică în electroliți cianurici.**

I. A. ATANASIU și M. NEAȚĂ BĂLESCU 826—828 **Reacții redox pe grafit. III. Sistemul arsenit/arseniat.**

R. DOBRE 829—832 **Coroziunea atmosferică și prevenirea ei.**

CHIMIE ANALITICĂ

S. LUPAN, M. PROTOPOPESCU și T. PONTA 833—835 **Determinarea urmelor de Pt, Pd, Rh și Au din roci prin metoda combinată docimazie-spectrografie de emisie.**

V. V. COȘOFREȚ 836—838 **Studiu asupra electrodului-membrană Ag^+ — selectiv în stare lichidă și aplicațiile lui.**

A. CONSTANTINESCU și C. LITEANU 839—841 **Separarea amestecului de $Zn^{2+} + Cd^{2+}$ prin ionoforeză cu gradient complex de flux.**

A. LUPU și M. ZAHARIA 841—844 **Utilizarea cromatografiei în strat subțire la analiza tensidelor cationice pe bază de amine grase polietoxilate.**

L. DARADICS 845—848 **Folosirea cromatografiei gazoase la analiza alcoolilor grași, grași sulfatați, grași polietoxilați, polietoxilați și sulfatați.**

CRONICĂ
796, 825

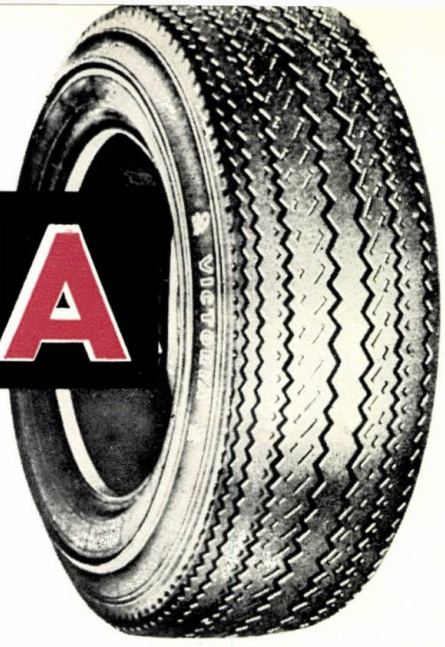
PROGRESE ÎN CHIMIE
849

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
851

DOCUMENTARE
857

RECENZIE
860

VICTORIA

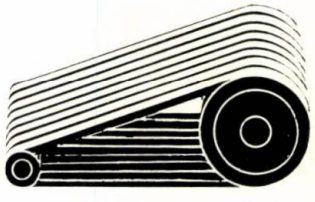


Radial-und Normalreifen sowie Schläuche für Personenwagen, Lastfahrzeuge, Traktoren u.s.w.
Regenerierter Gummi RA, RC
Hoch-und niederdruck Rohre und Schläuche
Keilriemen
Förderbänder
Ebonitprodukte
Dichtungen
PVC — Granulate, Folien, Bodenbeläge, Fliesen, Rohre, Schläuche, Profile, glatte und gewellte Platten
Polyäthylenschlauchfolien, Säcke und Beutel
Spritzgussartikel für Industrie und Haushalt, Fässer, Kanister Warmgeformte Polystyrolerzeugnisse
Aktivholzkohle für die Lebensmittel-, pharmazeutische und andere Industrien

Überzeugen Sie sich selbst von der hervorragenden Qualität der rumänischen VICTORIA — Reifen und technischen Gummiwaren Zu erhalten:
In der Bundesrepublik Deutschland durch unsere Vertretung:
Victoria-Reifen GmbH, 7 Stuttgart 1, Charlottenstrasse 44 Telefon (0711) 234045/46 — Telex 07-22770
Niederlassung: 6451 Dörnigheim, Kennedystrasse 73, Telefon (0-61-81) 44381
In der Niederlanden und Belgien
durch die Firma Grand Prix, Oirshot 2391, den Henvel 3

Exporteur:

Danubiana
export * import



Bukarest — Rumänien, Bd. Republicii 10, Postfach 764
Telefon: 13-50-68, Fernschreiber: 184, 185, Telegr. — Adr.: DANEXIM

I. ANGHELACHE

The Present Stage of Protein Fabrication from Hydrocarbons 781

F. DANEŞ GH. IONIŢĂ, O. LANDAUER, V. PĂRĂUŞANU

A Thermodynamic Study of Mono- and Diglycoliethers with Normal and Isoaliphatic C_1-C_4 Alcohols 788

C. LEONTE, L. IFRIM, GH. MIHĂILĂ, I. NIŢU, ST. RITTER

A Study of the Thermic Decomposition Process of the Precipitated Calcium Carbonate Resulting from the Caustification Process 793

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, F. MATEI

The Modelling of Pyrite Roasting Process in Fluidised Layer. I. Establishing the Macrokinetic Models 797

R. Z. TUDOSE, R. BUTNARU, A. BILANICI A. CONESCHI, B. ILIESCU

The Flowing of Gas Bubbles through Non-Newtonian Liquids 804

M. FILIPESCU-ŢECULESCU

The Undulated Movement of Thin Liquid Films 811

V. RADCENCO

Establishing the Expression of the Exergetic Efficiency of Piston Detentors and Turbodetentors Used in the Low Temperature Technique 816

C. FIROIU

The Galvanic Depositing of Ag — Cd Alloys. I.A. Study of the Cathodic Polarization Curves in the Cyanuric Electrolytes 822

I. A. ATANASIU, M. NEAŢĂ-BĂLESCU

Redox Reactions on Graphite. III. The Arsenite-Arsenate System 826

R. DOBRE

The Atmospheric Corrosion and How to Prevent It 829

ANALYTICAL CHEMISTRY

S. LUPAN, M. PROTOPOPESCU, T. PONTA

Determining the Traces of Pt, Pd, Rh and Au in the Rocks by the Combined Docimasy — Emission spectrography Method 833

V. V. COŞOFREŢ

A Study on the Ag^+ — Selective Membrane Electrode in Liquid State and Its Applications 836

A. CONSTANTINESCU, C. LITEANU

The Separation of the $Zn^{2+}+Cd^{2+}$ Mixture by Ionoforesis with Complex Flux Gradient 839

A. LUPU, M. ZAHARIA

The Use of Thin-Layer Chromatography in the Analysis of Cationic Tensides Based on Fat Polyetoxylated Amines .. 841

L. DARADICS

The Use of Gas Chromatography in the Analysis of Fat, Sulphated Fat, Polyetoxylated Fat, Polyetoxylated and Sulphated Alcohols 845

CONTENTS

I. Anghelache: **The Present Stage of Protein Fabrication from Hydrocarbons**

The paper deals with the following problems: prospective use of hydrocarbons as protein obtention source; fundamental aspects concerning the protein obtention from hydrocarbons; micro-organism selection; raw materials; nutritive substances; considerations on mechanism and kinetics; biosynthesis process; influence of physical-chemical parameters on the process. The second part discusses the industrial production of proteins from hydrocarbons involving such items as technological aspects, industrial processes, economic considerations and the nutritive value of proteinic concentrates.

Rev. Chim. 25, nr. 10, 1974, p. 781
D. C. 547.964:665.6

F. Daneş, Gh. Ioniţă, O. Landauer, V. Părăuşanu: **A Thermodynamic Study of Mono- and Diglycoliethers with Normal and Isoaliphatic C_1—C_4 Alcohols**

The liquid vapour equilibrium curves for eight binary systems formed from mono and diglycolethers and *n* and iso aliphatic alcohols C_1 — C_4 have been studied by means of the thermodynamic theory of the diluted solutions. The critical temperatures and pressures of mono and diglycolethers have been calculated and the relative volatility has been correlated with the temperature, concentration and nature of the components by means of the criterion established by Spinner,
The systems studied present strong deviations from ideality of the relative volatility with temperature.
The dependence of volatility on the concentration and nature of the constituents can not be interpreted quantitatively by means of the thermodynamic theory of the diluted solutions, a fact which shows that these mixtures form themselves with a strong entropic dissolution effect and do not enter the regular solution category.

Rev. Chim,. 25, nr. 10, 1974, p. 788
D. C. 547.422.5:547.26

C. Leonte, L. Ifrim, Gh. Mihăilă, I. Niţu, St. Ritter: **A Study of the Thermic Decomposition Process of the Precipitated Calcium Carbonate Resulting from the Caustification Process**

The thermic decoposition process of the precipitated calcium carbonate resulting from the caustic soda industry has been studied in order to establish the possibility of turning it into account for achieving ammonium chloride caustification and decomposition processes. The study involved the chemical and technological characterization of the raw material, the tracing of kinetic curves as a function of temperature and the determination of lime activity as against sodium carbonate and ammonium chloride at different temperatures and calcination durations. It has been found that maximum values of the activity are obtained at a temperature of 1100 °C and a calcination duration of about two hours.

Rev. Chim. 25, nr. 10, 1974, p. 793
D. C. 546.41'264:542.092

R. Z. Tudose, R. Butnaru, A. Bilanici, A. Coneschi, B. Iliescu: **The Flowing of Gas Bubbles through Non-Newtonian Liquids**

The paper presents some aspects of the formation and flowing of air bubbles in non-newtonian liquids (C.M.C. solutions in water at a concentration of 2% and 4%) for a flowing field of up to Re 100. Previously, the rheological behaviour of these liquids has been studied, the values of the *K* and *n* rheological constants have been determined as well as the activation energy of the flowing at constant shearing stress ans shearing speed. A linear correlation in logarythmic co-ordinates has been found to exist between the friction coeficient and the Reynolds flowing criterion.

Rev. Chim. 25, nr. 10, 1974, p. 804
D. C. 532.135

M. Filipescu-Ţeculescu: **The Undulated Movement of Thin Liquid Films**

The problem is discussed assuming that the film thickness and the components of the speed are periodical functions of $(x - ct)$ and considering for the component of the speed along the main fiowing direction a parabolic distance on the wall distance. The periodical solution of the non-linear equation thus obtained is found by means of one of the methods of non-linear machanics, i.e. the mediation method. The equations for the wave speed, wavelength, the average thickness of the film and frequency are deduced as amplitude functions. Some consequences of this method are physically interpreted.

Rev. Chim. 25, nr. 10, 1974, p. 811
D.C. 532.692:531.76

V. Radcenco: **Estabilishing the Expression of the Exergetic Efficiency of Piston Detentors ane Turbodetentors Used in the Low Temperature Technique.**

A new estimation criterion of the thermodynamic perfection of the detentors on the basis of exergy is suggested. It is expressed by the ratio between the exergy of the frigorific effect e_{q_0} achieved and the isothermic mechanical work l_{T_0} of gas expansion at the temperature T_0 of the environment. The exergetic efficiency thus defined can be correlated with the mechanical effect l_q produced and the π_{ir} losses caused by the internal irreversibility of the working processes. It is demonstrated that for the same value of the adiabatic efficiency η_{ex}, the exergetic efficiency η_{ex} of the detentor increases with the reduction of the initial gas temperature as a result of the decrease of the mechanical work carried out. The expression of η_{ex} is based on a new conception concerning the structure of the exergy of thermic agent.

Rev. Chim. 25, nr. 10, 1974, p. 816
D. C. 531.78:621.561.59

C. Firoiu: **The Galvanic Depositing of Ag — Cd Alloys. I. A study of the Cathodic Polarization Curves in the Cyanuric Electrolytes**

The influence exerted on polarization curves in cyanuric electrolytes of silver, cadmium and silver + cadmium by the following factors: free cyanide concentration, the ratio of silver ionic concentration to the cadmium ion concentration and the concentration of silver and cadmium concentration at a constant ratio has been studied. The alloy composition estimated on the basis of the total polarization curves calculated is highly influenced by the current density. The experimentally obtained total polarization curves show an additional polarization increase as compared with the total polarization curves calculated. Due to this fact, the compositions of the alloys will be in fact modified as against those estimated from the partial polarization curves. The degree in which this modification can occur is only determinable by the analysis of the alloys.

Rev. Chim. 2g, nr. 10, 1974, p. 822
D. C. 621.357:669.227'73

L. Daradics: **The Use of Gas Chromatography in the Analysis of Fat, Sulphated Fat, Polyetoxylated Fat, Polyetoxylated and Sulphated Alcohols**

The paper discusses the separation of the fat alcohols C_{7-25}, and the C_{12-14} fat alcohols of the Alfol type low etoxylated ($n \leqslant 3$) by chromatography in gaseous phase, respectively the possibilities of indentifying and determining the hydrocarbonated chain by means of gaseous chromatography in the case of the alkylsulphates of the fat polyetoxilated-polyetoxilated and sulphated alcohols.

Rev. Chim. 25, nr. 10, 1974, p. 845
D. C. 543,544.25:547.268

И. АНГЕЛАКЕ
Настоящая стадия по производству протеинов из углеводородов 781

Ф. ДЕНЕШ, Г. ИОНИЦЭ, О. ЛАНДАУЕР, В. ПЭРЭУШАНУ
Термодинамическое изучение растворов моно и дигликольэфиров с нормальными и изоалифатическими алкоголями C_1—C_4 788

К. ЛЕОНТЕ, Л. ИФРИМ, Г. МИХЭИЛЭ, И. НИЦУ, ШТ. РИТТЕР
Исследование процесса термического разложения осадка углекислого кальция, полученного в результате процесса по каустификации 793

И. ГРИГОРИУ, И. БАЛАСАНИАН, Ф. МАТЕЙ
Моделирование процесса обжога медного колчедана в флюидизированном слое. I. Установление макро кинетических моделей 797

Р. З. ТУДОСЕ, Р. БУТНАРУ, А. БИЛАНИЧ, А. КОНЕСКИ, Б. ИЛИЕСКУ
Течение пузырьков газа через неньютонианские жидкости 804

М. ФИЛИПЕСКУ-ЦЕКУЛЕСКУ
Волнистое движение тонкой пленки жидкостей 811

В. РАДЧЕНКО
Установление выражения эксергетического к.п.д. поршневых детандеров и турбодетандеров применяемых в технике низких температур 816

К. ФИРОЮ
Гальваническое наслоение сплавов Ag—Cd. I. Изучение кривых катодной поляризации в цианистых электродах 822

И. А. АТАНАСИУ, М. НЯЦЭ-БЭЛЕСКУ
Реакция редокс на графите III. Система арсенит-арсениат..... 826

Р. ДОБРЕ
Атмосферная коррозия и ее предупреждение 829

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. ЛУПАН, М. ПРОТОПОПЕСКУ, Т. ПОНТА
Определение следов P_t P_d R_h A_u из пород, комбинированным децимазио-спектрографическим методом путем эмиссии 833

В. В. КОШОФРЕЦ
Изучение электрода селективный Ag^+ в жидком состоянии и его применения 836

А. КОНСТАНТИНЕСКУ, К. ЛИТЯНУ
Отделение смеси $Zn^{2+} + Cd^{2+}$ путём ионофореза с комплексным поточным градиентом 839

А. ЛУПУ, М. ЗАХАРИЯ
Применение хроматографии на тонком слое для анализа катионовых тенсидов на основе жирных полиэтоксилированных аминов 841

Л. ДАРАДИКС
Применение газовой хроматографии при анализе жирных алкоголей жирных сульфатированных, жирных полиэтоксилированных, -полиэтоксилированных и сульфатированных 845

СОДЕРЖАНИЕ

И. Ангелаке: **Настоящяа стадия по производству протеинов из углеводородов**
В работе содержатся следующие проблемы: перспективы использования углеводородов в качестве источника для получения протеинов основные аспекты относительно получения протеин из углеводородов; селекция микроорганизмов; сырье; питательные вещества; соображения относительно механизма и кинетика процесса по биссинтезу; влияние физико-химических параметров на процесс. Во второй части статьи, которая относится к промышленной реализации производства протеинов из углеводорода автор приводит: технологические аспекты, производственные способы, экономические соображения, питательную ценность витамино-протеиновых концентратов.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 781
Д. К. 547.964:665.6

Ф. Денеш, Г. Ионицэ, О. Ландауер, В. Пэрэушану: **Термодинамическое изучение растворов моно и дигликольэфиров с нормальными и изоалифатическими алкоголями C_1 C_4.**
Изучали равновесные кривые жидкость-пар для восьми бинарных систем состоящих из моно и дигликольэфиров и алкоголей n и изоалифатических, C_1—C_4 при помощи термодинамической теории разбавления растоворов. Расчитали температуры и критические давления моно и дигликольэфиров и провели корреляцию относительной летучести с температурой, концентрацией и рода составных, используя критерий установленный Спиннером. Изучаемые системы представляют сильное отклонение от идеальности в отношение относительной летучести с температурой Зависимость летучести от концентрации и рода составных не может быть интерпретирована количественно при помощи термодинамической теории разбавления растворов, что показывает на то что эти смеси образуются с сильным энтропическим эффектом растворения и не входят в категорию регулируемых растворов.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 788
Д. К. 547.422.5:547.26

К. Леонте, Л. Ифрим, Г. Михэилэ, Н. Ницу, Шт. Риттер: **Исследование процесса термического разложения осадка углекислого кальция, полученного в результате процесса по каустификации.**
В работе занимаются исследованием процесса термического разложения осадочного углекислого кальция получаемого в промышленности каустической соды, с целью определения возможности его освоения для реализации процессов по каустификации и разложения хлорида аммония. С этой целью, провели химическую и технологическую характеристики сырья, нанесли кинетические кривые, в зависимости от температуры и определили активность извести в отношение углекислого натрия и хлорида аммония при различной температуре и продолжительности кальцинирования. Констатировали что максимальные величины активации получают при температуре в 1100 °C и при продолжительности кальцинирования в приблизительно 2 часа.
Rev. Chim. **25**, nr, 10, 1974, p. 793
Д. К. 546.41'264:542.09.2

Р. З. Тудосе, Р. Бутнару, А. Биланич, А. Конески, Б. Илиеску: **Течение пузырьков газа через неньютонианские жидкости.**
В работе приводят ряд аспектов по образованию и течению пузырьков воздуха в неньютонианских жидкостях (растворы С.М.С. в воде при концентрации в 2% и 4%), для области текучести до Pe=100. Предварительно исследовали и реологическое поведение этих жидкостей, определив реологические константы. K и n, а также и активационную энергию текучести при напряжении постоянного трения и при скорости постоянного трения. Установили что между коэффициентом трения и критерием течения Райнолдс, для изучаемой области, существует линейная корреляция, в логарифметических координатах.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 804
Д. К. 532,135

М. Филипеску-Цекулеску: **Волнистое движение тонкой пленки жидкостей.**
Затрагивают этот вопрос с предположения что толщина пленки и составные скорости являются периодическими функциями (x—ct) и принимая для состава скорости по длине основного направления течения параболическую зависимость растояния до стенки. Периодическое решение нелинейного уравнения полученного таким образом, находят при помощи одного из методов нелинейной механики: метод медиации. Уравнения для скорости волны, длины волны, средней толщины пленки и частоты выводят как функции амплитуд. Интерпретируется физически некторые следствия этого метода.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 811
Д. К. 532.692:531.76

В. Радченко: **Установление выражения к.п.д. поршневых детандеров и турбодетенторов применяемых в технике низких температур.**
Предлагается новый критерий по оценке термодинамического усовершенствования детантора на основе эксергии. Он выражен отношением между эксергией достигнутого замораживающего эффекта e_{q_0} и изотермической механической работой e_{T_0} по распространению газа при температуре T_0 окружающей среды. Эксергетический эффект определенный таким образом может быть коррелирован с получаемым механическим эффектом e_d продукта и потерями Π_{ir} происходящими от внутренней необратимости рабочих процессов. Указывается что для одной и той же величины адиабатического выхода η_{ad}, эксергетический выход η_{ex} детантора увеличивается одновременно с понижением первичной температуры газа вследствие уменьшения проведенной механической работы. Выражение η_{ex} имеет в основе новую концепцию относительно структуры эксергии термического агента.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 816
Д. К. 531.78:621.561.59

К. Фирою: **Гальваническое наслоение сплавов Ag—Cd I. Изучение кривых катодной поляризации в цианистых электродах.**
Изучали влияние которое имеют следующие факторы на поляризационные кривые в цианистых электролитах: серебра кадмия и серебра + кадмий: концентрация свободного цианида, отношение концентрации ионов серебра к концентрации ионов кадмия и концентрация ионов серебра и кадмия при их постоянном отношении. Состав сплавов, определенный на основе общих поляризационных расчитанных кривых очень подвержен влиянию плотности тока. Общие поляризационные кривые, полученные опытно, показывают дополнительное повышение поляризации по отношению общих расчитанных поляризационных кривых. Благодаря этому обстоятельству состав сплавов, в действительности будет изменен, по сравнению с составами расчитанными из частичных поляризационных кривых. Степень на которую они изменяются, можно определить только анализом сплавов.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 822
Д. К. 621.357:669.227'73

П. Дарадикс: **Применение газовой хроматографии при анализе жирных алкоголей, жирных сульфатированных, жирных полиэтоксилированных, -полиэтоксилированных и сульфатированных.**
В работе трактуют отделение жирных алкоголей C_{7-25} и жирных алкоголей C_{12-14} типа Альфол низко этоксилированных (n=3) путём хроматографии в газовой фазе, т.е. возможности по идентификации и определению углеродистой цепи при помощи хроматографии в газовой фазе в случае алкилсульфатов жирных полиэтоксилированных алкоголей, полиэтоксидированных и сульфатированных.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 845
Д. К. 543.544.24:547,268

I. ANGHELACHE

Gegenwärtiger Stand der Gewinnung von Proteinen aus Kohlenwasserstoffen 781

F. DANEŞ, GH. IONIŢĂ, O. LANDAUER, V. PĂRĂUŞANU

Thermodynamische Untersuchung der Mono-und Diglykoläther mit normalen und isoaliphatischen C_1-C_4-Alkoholen 788

C. LEONTE, L. IFRIM, GH. MIHĂILĂ, I. NIŢU, ST. RITTER

Erforschung der Wärmezersetzung des, im Kaustifizierungsprozess gefällten Kalziumkarbonats 793

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, F. MATEI

Modellierung des Röstprozesses der Pyrite in Wirbelschicht(I) Festlegung der makrokinetischen Modelle 797

R. Z. TUDOSE, R. BUTNARU, A. BILANICI, A. CONESCHI, B. ILIESCU

Strömung der Gasbläschen in nichtnewtonischen Flüssigkeiten..... 804

M. FILIPESCU-ŢECULESCU

Wellenbewegung dünner Flüssigkeitsfilme 811

V. RADCENCO

Bestimmung des Ausdrucks des exergetischen Wirkungsgrades der Kolben-und Gebläseentspanner für die Kältetechnik 816

C. FIROIU

Galvanische Absetzung der Ag-Cd-Legierungen. I. Untersuchung der Kurven katodischer Polarisierung in zyanhaltigen Elektrolyte 822

I. A. ATANASIU, M. NEAŢĂ-BĂLESCU

Redox-Reaktionen auf Graphit. III. System Arsenit-Arsenat 826

R. DOBRE

Luftkorrosion und ihre Vorbeugung 829

ANALYTISCHE CHEMIE

S. LUPAN, M. PROTOPOPESCU, T. PONTA

Nachweis der Pt,-Pd,-Rh-und Au-Spuren im Gestein durch die kombinierte Methode der Dezimasie-Emissionspektrographie 833

V. V. COŞOFREŢ

Untersuchung der selektiven Membranelektrode Ag^+ in flüssigem Zustand und dsseen Anwendung 836

A. CONSTANTINESCU, C. LITEANU

Abtrennung des Gemisches $Zn^{2+}+Cd^{2+}$ durch Ionenphorese mit komplexen Flussgradient 839

A. LUPU, M. ZAHARIA

Anwendung der Dünnschichtchromatographie bei der Anlayse der kationischen Tenside auf Basis polyäthoxylierter Fettamide 841

L. DARADICS

Anwendung der Gaschromatographie bei der Analyse der Fettalkohole, der sulfatierten Fettalkohole, der polyäthoxylierten Fettalkohole und der polyäthoxylierten und sulfatierten Fettalkohole 845

INHALT

I. Anghelache: **Gegenwärtiger Stand der Gewinnung von Proteinen aus Kohlenwasserstoffen**
Die Arbeit behandelt folgende Probleme: Perspektiven der Kohlenwasserstoffnutzung für die Gewinnung von Proteinen; Grundaspekte der Proteingewinnung aus Kohlewasserstoffen; Auslese der Mikroorganismen; Rohstoffe; Betrachtungen in bezug auf den Mechanismus und die Kinetik des Biosyntheseprozesses; Einfluss der physikalischen Parameter auf den Prozess. Im zweiten Teil bezieht sich der Verfasser auf die industrielle Gewinnung von Proteinen aus Kohlenwasserstoffen, erläutert technologische Aspekte und inndustrielle Verfahren, stellt wirtschaftliche Erwägungen auf und analysiert den Nährwert der auf diese Weise erzielten Konzentrate.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 781
D.K. 547.964:665.6

F. Daneş, Gh. Ionită, O. Landauer, V. Părăuşanu: **Thermodynamische Untersuchung der Mono-und Diglykoläther mit normalen und isoaliphatischen C_1—C_4 Alkoholen**
Mit Hilfe der thermodynamischen Theorie verdünnter Lösungen wurden die Flüssig-Dampf-Gleichgewichtskurven für acht binäre Systeme untersucht, die aus Mono-und Diglykoläther und n-und isoaliphatischen C_1 C_4-Alkoholen gebildet sind. Es wurden die kritischen Drücke und Temperaturen der Mono-und Diglykoläther berechnet und durch Anwendung des, von Spinner festgelegten Kriteriums, die relative Flüchtigkeit mit der Temperatur, Konzentration und Beschaffenheit der Komponenten korreliert. Die untersuchten Systeme weisen starke Abweichungen vom Idealzustand der relativen Flüchtigkeit zur Temperatur auf. Die Abhängigkeit der Flüchtigkeit von der Konzentration und der Beschaffenheit der Bestandteile kann mengenmässig nicht durch die thermodynamische Theorie verdünnter Lösungen interpretiert werden, wordurch der Nachweis erbracht wird, dass diese Gemische sich mit einem betonten entropischen Lösungseffekt bilden und nicht in die Kategorie regulärer Lösungen eingegliedert werden können.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 788
D.K. 547.422.5:547.26

C. Leonte, L. Ifrim, Gh. Mihăilă, I. Nitu, St. Ritter: **Erforschung der Wärmezersetzung des, im Kaustifizierungsprozess gefällten Kalziumkarbonats**
Die Verfasser untersuchten den Prozess der Wärmezersetzung des gefällten Kalziumkarbonats, das in der industriellen Herstellung von Ätznatron anfällt, um dessen Verwertungsmöglichkeiten im Hinblick auf die Durchführung der Kaustifizierungsprozesse und Zersetzung des Ammoniumchlorids festzulegen. Zu diesem Zweck wurde der Ausgangsstoff chemisch und technologisch kennzeichnet, die kinetischen Kurven im Verhältnis zur Temperatur aufgezeichnet und die Aktivität des Kalkes gegenüber Natriumkarbonat und Ammoniumchlorid bei verschiedener Temperatur und Kalzinierungsdauer bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass maximale Aktivitätswerte bei einer Temperatur von 1100 °C und einer Kalzinierungsdauer von rund zwei Stunden verzeichnet werden.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 793
D.K. 546.41'264:542.092

R. Z. Tudose, R. Butnaru, A. Bilanici, A. Coneschi, B. Iliescu: **Strömung der Gasbläschen in nichtnewtonischen Flüssigkeiten**
Es werden einige Aspekte der Bildung und Strömung von Luftbläschen in nichtnewtonischen Flüssigkeiten (CMC-Lösungen in Wasser mit einer Konzentration von 2% und 4%), für einen Strömungsbereich bis Re=100 dargelegt. Vorausgehend wurde jedoch auch das rheologische Verhalten dieser Flüssigkeiten untersucht und die Werte der rheologischen Konstanten K und n sowie die Aktivierungsenergie der Strömung bei einer konstanten Schergeschwindigkeit bestimmt. Es wurde nachgewiesen, dass zwischeine dem Reibungskoeffizienten und dem Reynolds-Strömungskriterium, für den untersuchten Bereich, eine lineare Korrelation, in logarithmischen Koordinaten besteht.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 804
D.K. 532.135

M. Filipescu-Ţeculescu: **Wellenbewegung dünner Flüssigkeitsfilme**
Bei der Problemstellung wird davon ausgegangen, dass die Filmdicke und die Geschwindigkeitskomponenten, periodische Funktionen von (x — ot) darstellen und für die Geschwindigkeitskomponente entlang der Hauptströmungsrichtung, eine parabolische Abhängigkeit zum Wandabstand besteht. Die so abgeleitete periodische Lösung der nichtlinearen Gleichung wird mit Hilfe einer der Methoden der nichtlineatre Mechanik, der Mediationsmethode, ermittelt. Die Gleichungen für Wellengeschwindigkeit, Wellenlänge, durchschnittliche Filmdicke und Frequenz, werden als Amplidudenfunktionen abgeleitet. Einige Konsequenzen dieser Methode werden physikalisch ausgewertet.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 811
D.K. 532.692:531.76

V. Radcenco: **Bestimmung des Ausdrucks des exergetischen Wirkungsgrads der Kolben-und Gebläseentspanner für die Kältetechnik**
Es wird ein neues Bewertungskriterium der thermodynamischen Perfektion der Entspanner aufgrund der Exergie vorgeschlagen. Es wird durch das Verhältnis ziwschen der Exergie des Kälteeffekts e_{q_0} und der isothermischen mechanischen Arbeit 1_{T_0} bei der Entspannung des Gases bei Raumtemperatur T_0 ausgedrückt. Der auf diese Weise deffinierte exergetische Wirkungsgrad kann mit dem erzielten mechanischen Effekt 1_d und den Verlusten π_{ir} korreliert werden, die sich aus der internen Irreversibilität der Arbeitsprozesse ergeben. Es wird nachgewisen, dass für den gleichen Wert des adiabatischen Wirkungsgrads η_{ad} der exergetische Wirkungsgrad η_{ex} des Entspanners gleichzeitig mit der Senkung der ursprünglichen Gastemeperatur, als Folge der Verringerung der geleisteten mechanischen Arbeit anwächst. Der Ausdruck von η_{ex} beruht auf einer neuen Konzeption in bezug auf die Struktur der Exergie des Wärmeträgers.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 816
D.K. 531.78:621.561.59

C. Firoiu: **Galvanische Abscheidung der Ag-Cd-Legierungen. I. Untersuchung der Kurven katodischer Polarisierung in zyanhaltingen Elektrolyte**
Es wurde der Einfluss folgender Faktoren auf die Polarisierungskuven in zyanhaltigen Silber-, Kadmium- und Silber + Kadmiumelektrolyten untersucht: Konzentration freien Kadmium, Verhältnis der Konzentration der Silberionen zur Konzentration der Kadmiumionen und der Konzentration der Silber- und Kadmiumionen bei einem gleichbleibenden Verhältnis derselben. Die aufgrund der vberechneten totalen Polarisationskurven bewertete Zusammensetzung der Legierungen ist weitgehend von der Stromdichte beeinflusst. Die experimental erzielten totalen Polarisationskurven zeigen eine zusätzliche Erhöhung der Polarisation gegenüber den berechneten totalen Polarisationskurven. Demzufolge weist die Zusammensetzung der Legierungen in Wirklichkeit eine Veränderung gegenüber den, aus den partiellen Polarisierungskurven abgeleiteten Werten auf. Der Grad dieser Veränderungen kann nur durch eine Analyse der Legierungen bestimmt werden.
Rev. Chim. **25**, nr. 10 1974, p. 822
D.K. 621.357:669.227'73

L. Daradics: **Anwendung der Gaschromatographie bei der Analyse der Fettalkohole, der sulfatierten Fettalkohole, der polyäthoxylierten Fettalkohole und der polyäthoxylierten und sulfatierten Fettalkohole**
Die Arbeit bezieht sich auf die Abtrennung der Fettalkohole C_{7-25}und der Fettalkohoke C_{12-14}, vom Typ niedrig äthoxyliertes Alfol (n⩽3) durch Chromatographie in der Gasphase bzw. auf die Identifizierungs- und Bestimmungsmoglichkeiten der Kohlenwasserstoffkette mit Hilfe der Gaschromatographie im Falle der Alkylsulfate der polyäthoxylierten und der polyäthoxylierten und sulfatierten Fettalkohole
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 845
D.K. 543.544.25:547.268

I. ANGHELACHE

Le stade actuel de la fabrication des protéines d'hydrocarbures 781

F. DANEŞ GH. IONIŢĂ, O. LANDAUER, V. PĂRĂUŞANU

Etude thermodynamique des solutions de mono et diglycoliéthers avec les alcools normal et iso aliphatiques C_1-C_4 788

C. LEONTE, L. IFRIM, GH. MIHĂILĂ, I. NIŢU, ST. RITTER

Etude du processus de décomposition thermique du carbonate de calcium précipité résulté du processus de caustification 793

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, F. MATEI

Le modelage du processus de grillage des pyrites en couche fluidifiée. I. Etablissement des modèles macrocinétiques 797

R. Z. TUDOSE, R. BUTNARU, A. BILANICI. A. CONESCHI, B. ILIESCU

L'écoulement des bulles de gaz par des liquides non-newtoniens 804

M. FILIPESCU-ŢECULESCU

Le mouvement ondulé des films minces de liquide 811

V. RADCENCO

Etablissement de l'expression du rendement exergétique des détenteurs à piston et turbodétenteurs utilisés dans la technique des températures basses 816

C. FIROIU

Le dépôt galvanique des alliages Ag — Cd. I. Etude des courbes de polarisation cathodique dans les électrolytes cyanuriques 822

I. A. ATANASIU, M. NEAŢĂ, BĂLESCU

Réactions redox sur graphite. III. Le système arsénite-arséniate 826

R. DOBRE

La corrosion atmosphérique et les moyens de la prévenir 829

CHIMIE ANALYTIQUE

S. LUPAN, M. PROTOPOPESCU, T. PONTA

Détermination des traces de Pt, Pd, Rh et Au roches par la méthode combinée docimasie-spectrographie d'émission .. 833

V. V. COŞOFREŢ

Etude sur l'électrode-membrane Ag^+ — sélectif à l'état liquide et ses applications 836

A. CONSTANTINESCU, C. LITEANU

La séparation du mélange de $Zn^{+}+Cd^{2+}$ par ionoforèse à gradient complexe de flux 839

A. LUPU, M. ZAHARIA

L'utilisation de la chromatographie en couche mince à l'analyse des tensides cationiques à base d'amines grasses polyétoxylées 841

L. DARADICS

L'utilisation de la chromatographie gazeuse dans l'analyse des alcools gras, gras sulfatés, gras polyétoxylés, polyétoxylés et sulfatés 845

SOMMAIRE

I. Anghelache : **Le stade actuel de la fabrication des protéines d'hydrocarbures**

Les aspects abordés comprennent: les perspectives de l'utilisation des hydrocarbures comme source pour obtenir des protéines; les aspects fondamentaux de l'obtention des protéines d'hydrocarbures; la sélection des microorganismes: les matières premières; les substances nutritives; des considérations sur le mécanisme et la cinétique, le processus de biosynthèse; l'influence des paramètres physico-chimiques sur le processus. Dans sa deuxième partie, l'article présente la fabrication industrielle des protéines d'hydrocarbures, notamment les aspects technologiques, les procédés industriels, des considérations économiques et la valeur nutritive des concentrés protéino-vitaminiques.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 781
C. D. 547.964:665.6

F. Daneş, Gh. Ioniţă, O. Landauer, V. Părăuşanu : **Etude thermodynamique des solutions de mono et diglycoliéthers avec les alcools normal et iso aliphatiques C_1—C_4**

On a étudié les courbes d'équilibre liquide vapeurs pour huit systèmes binaires formés des mono et diglycoléthers et les alcools n et iso aliphatiques C_1 — C_4 à l'aide de la théorie thermodynamique des solutions diluées. On a calculé les températures et les pressions critiques des mono et diglycoléthers et on a effectué la corrélation de la volatilité relative avec la température, la concentration et la nature des composants. en utilisant le critère établi par Spinner.
Les systèmes étudiés présentent de fortes déviations par rapport à l'idéalité de la volatilité relative avec la température.
La dépendance de la volatilité de la concentration et de la nature des constituants ne peut pas être interprétée quantitativement à l'aide de la théorie thermodynamique des solutions diluées, ce qui montre que ces mélanges se forment avec un puissant effet entropique de dissolution et ne rentrent pas dans la catégorie des solutions régulières.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 788
C. D. 547.422.5:547.26

C. Leonte, L. Ifrim, Gh. Mihăilă, I. Nitu, St. Ritter : **Etude du processus de décomposition thermique du carbonate de calcium précipité résulté du processus de caustification**

Le but de l'article est d'étudier le processus de décomposition thermique du carbonate de calcium précipité résulté dans l'industrie de la soude caustique, en vue d'établir la possibilité de le mettre en valeur lors des processus de caustification et de décomposition du chlorure d'ammonium. A cet effet, on a effectué la caractérisation chimique et technologique de la matière première, on a tracé les courbes cinétiques en fonction de la température et on a déterminé l'activité de la chaux à l'égard du carbonate de sodium et du chlorure d'ammonium à différentes températures et durées de calcination. On constate que des valeurs maximums de l'activité sont obtenues pour la température de 1100 °C et la durée de calcination d'environ deux heures.
Rev. Chim. **25**, nr, 10, 1974, p. 793
C. D. 546.41'.264:542.092

R. Z. Tudose, R. Butnaru, A. Bilanici, A. Coneschi, B. Iliescu : **L'écoulement des bulles de gaz par des liquides non-newtoniens**

On présente certaines aspects de la formation et de l'écoulement des bulles d'air dans des liquides non-newtoniens (solutions de C.M.C. dans l'eau à concentration de 2% et 4%), pour un domaine d'écoulement allant jusqu'à Re=100. Au préalable, on a étudié aussi le comportement rhéologique de ces liquides et on a déterminé les valeurs des constantes rhéologiques K et n, ainsi que l'énergie d'activation de l'écoulement à une tension de cisaillement et à une vitesse de cisaillement constantes. Il a été établi qu'il existe entre le coefficient de friction et le critère d'écoulement Reynolds, pour le domaine étudié, une corrélation linéaire, dans des coordonnées logarythmiques.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 804
C. D. 532.135

M. Filipescu-Ţeculescu : **Le mouvement ondulé des films minces de liquide**

Le problème est abordé en supposant que l'épaisseur du film et les composantes de la vitesse sont des fonctions périodiques de (x — ct) et en considérant pour la composante de la vitesse au long de la direction principale d'écoulement une dépendance parabolique de la distance à la paroi. La solution périodique de l'équation non-linéaire ainsi obtenue de trouve à l'aide de l'une des méthodes de la mécanique non-linéaire: celle de la médiation. Les équations pour la vitesse d'onde, la longueur d'onde, l'épaisseur moyenne du film et la fréquence sont déduites comme fonctions d'amplitude. On interprète physiquement certaines conséquences de cette méthode.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 811
C. D. 532.692:531.76

V. Radcenco : **Etablissement de l'expression du rendement exergétique des détenteurs à piston et turbodétenteurs utilisés dans la technique des températures basses**

On propose un nouveau critère d'appréciation de la perfection thermodynamique des détenteurs sur la base de l'exergie. Il est exprimé par le rapport entre l'exergie de l'effet frigorifique e_{q_0} réalisé et le travail mécanique isothermique $l_{T_0}\, l_d$ de détente du gaz à la température T_0 du milieu ambiant. Le rendement exergétique ainsi défini peu être corrélé avec l'effet mécanique produit l_d et les pertes π_{ir} causées par l'irréversibilité interne des processus de travail. On démontre que, pour la même valeur du rendement adiabatique η_{ad}, le rendement exergétique η_x du déteneteur augmente avec la réduction de la température initiale du gaz par suite de la diminution du travail mécanique effectué. L'expression de η_{dx} est basée sur une nouvelle conception concernant la structure de l'exergie de l'agent thermique.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 816
C. D 531.78:621.561.59

C. Firoiu : **Le dépôt galvanique des alliages Ag — Cd. I. Etude des courbes de polarisation cathodique dans les électrolytes cyanuriques**

On à étudié l'influence exercée sur les courbes de polarisation dans les électrolytes cyanuriques d'argent, de cadmium et d'argent + cadmium par les facteurs suivants: concentration de cyanure libre, rapport de la concentration des ioniques d'argent à la concentration des ions de cadmium et la concentration des ions d'argent et de cadmium à un rapport constant de ceux-ci. La composition des alliages, appréciée sur la base des courbes totales de polarisation calculées est très fortement influencée par la densité de courant. Les courbes totales de polarisation obtenues par voie expérimentale indique une augmentation supplémentaire de la polarisation par rapport aux courbes totales de plarisation calculées.
En raison de ce fait, les compositions des alliages seront en réalité modifiées par rapport à celles appréciées à partir des courbes de polarisation partielles. Le degré auquel cette modification se produit peut être seulement déterminé par l'analyse des alliages.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 822
C D. 621.357:669.227'.73

L. Daradics : **L'utilisation de la chromatographie gazeuse dans l'analyse des alcools gras, gras sulfatés, gras polyétoxylés, polyétoxylés et sulfatés**

L'article discute la séparation des alcools gras C_7—25° et des alcools gras C_{12-14} du type Alfol étoxylés ($n \leqslant 3$) par chromatographie en phase gazeuse, respectivement les possibilités d'identifier et de déterminer la chaîne hydrocarbonée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse dans le cas des alkylsulfate des alcools gras polyétoxylés, — polyétoxyles et sulfatés.
Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, p. 845
C. D. 543.544.25:547.268

I. Anghelache

Stadiul actual al fabricării proteinelor din hidrocarburi

Asigurarea necesarului de proteine alimentare în etapa actuală şi în perspectivă reprezintă o problemă de mare interes pe plan mondial. Potrivit datelor statistice publicate de Organizaţia pentru Agricultură şi Alimentaţie de pe lîngă O.N.U. (F.A.O.), producţia de proteine destinată consumului uman a fost în anul 1970 de 80 mil. t. Pentru anul 2000, cînd se prevede că populaţia globului va ajunge la circa 8 miliarde locuitori, necesarul de proteine este evaluat la aproximativ 160 mil.t., dintre care 65 mil.t. proteine de origine animală [1—3]. Cantităţi mari de proteine, în special de natură animală, sînt solicitate pentru ameliorarea subnutriţiei populaţiei din ţările în curs de dezvoltare, unde preponderenţa în consumul de proteine pe locuitor o reprezintă cele de origine vegetală, deficitare în aminoacizi esenţiali [3, 4] (fig. 1).

Studii de prognoză estimează că, la nivelul anului 2000, necesarul de proteine nu poate fi asigurat numai pe baza surselor clasice. Acoperirea deficitului de proteine în perspectivă impune, concomitent cu dezvoltarea surselor tradiţionale bazate pe agricultură, zootehnie, piscicultură, cultura algelor etc., găsirea de noi resurse. Se întrevede că biosinteza proteinelor pe bază de hidrocarburi din petrol sau gaze naturale va permite obţinerea de concentrate proteino-vitaminice la scară industrială, cu o valoare nutritivă comparabilă cu aceea a proteinelor de natură animală.

Calcule estimative arată că dacă numai 2—3% din producţia mondială de petrol ce se extrage în prezent s-ar prelucra în acest scop, s-ar putea produce 25—30 mil.t. proteine anual [2].

Prevederile privind fabricarea de proteine din hidrocarburi sînt optimiste. Se estimează astfel că în anul 1978, pe plan mondial, se vor produce circa 3,6 mil.t. petroproteine [5].

1. Aspecte fundamentale privind obţinerea proteinelor din hidrocarburi

Deşi capacitatea unor microorganisme de a asimila hidrocarburi cu formare de proteine este cunoscută de mai bine de 60 de ani, cercetări sistematice în acest domeniu au fost întreprinse numai în ultimii 20 de ani. O mare parte din datele şi rezultatele privind studiile de microbiologie, de biochimie, de tehnologie a fermentaţiei, de nutriţie, de toxicologie şi chiar de psihologie şi sociologie, sînt rezumate într-o serie de monografii şi lucrări de ansamblu [6—12].

În cele ce urmează se vor prezenta numai unele dintre numeroasele aspecte caracteristice procesului de biosinteză a proteinelor din hidrocarburi.

Selecţionarea microorganismelor. Dintre tipurile de microorganisme cunoscute pînă în prezent, care se deosebesc după sursele de energie necesare dezvoltării, există un mare număr de microorganisme aerobe (bacterii, levuri sau drojdii, fungi), denumite chimioorganotrofe, susceptibile de a metaboliza hidrocarburi în concentrate proteino-vitaminice, prin consumarea selectivă a *n*-parafinelor ca sursă de carbon şi de energie. Aportul azotului, fosforului, potasiului, precum şi al altor oligoelemente în mediul de fermentaţie este indispensabil procesului de biosinteză. Au fost testate mai mult de 2000 de varietăţi de microorganisme. Cîteva dintre speciile reprezentative sînt enumerate în tabela 1 [13, 14].

Tabela 1

TIPURI DE MICROORGANISME UTILIZATE PENTRU BIOSINTEZA PROTEINELOR DIN HIDROCARBURI

BACTERII:	
Arthrobacter roseoparaffineus	Micrococcus cerificans
Arthrobacter paraffineus	Micrococcus paraffinolactus
Bacillus subtilis	Pseudomonas aeruginosa
Corynebacterium hydrocarboclastus	Bacillus megaterium etc.
LEVURI (DROJDII):	
Candida lipolytica	Candida arborea
Candida pulcherima	Candida tropicalis etc.
Candida utilis	Hansenula anamola
Candida pelliculosa	Oidium lactis etc.
FUNGI:	
Aspergillus niger	Penicillium notatum
Aspergillus glaucus	Penicillium griesofulvum
Aspergillus oryzae	etc.

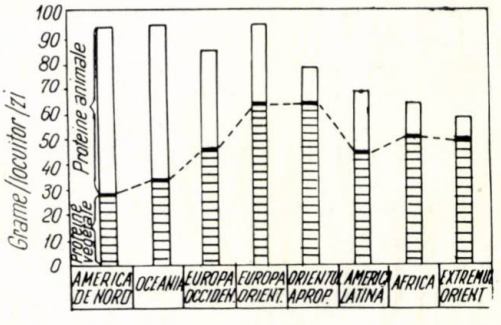


Fig. 1. Cantităţi de proteine consumate pe locuitor pentru diferite zone geografice (după FAO).

Problema principală este de a se selecționa acele microorganisme care sînt capabile de a metaboliza hidrocarburi în proteine cu randamente de interes industrial și care să prezinte următoarele caracteristici: viteze mari de creștere, mediu nutritiv puțin pretențios, randamente superioare în amino acizi esențiali, valoare biologică ridicată, absența totală a toxicității, producție stabilă.

În comparație cu levurile, bacteriile sînt mai avantajoase pentru obținerea de proteine, avînd viteze de creștere superioare, conținut ridicat în proteine și aminoacizi importanți și o capacitate deosebită de adaptare în condiții diferite de mediu [15]. În schimb, levurile, deoarece sînt constituite din celule mai mari, se pot separa mai ușor din masa rezultată în procesul de fermentație, sînt mai rezistente față de contaminare cu virusuri și se pretează mai bine la asociere cu alimente clasice. Utilizarea microorganismelor de tip fungi nu prezintă interes, acestea avînd calități nutritive inferioare și o digestibilitate scăzută.

Materii prime. În procesele aplicate pentru obținerea de proteine, ca materii prime se întrebuințează uzual hidrocarburi gazoase, *n*-parafine lichide sau fracțiuni petroliere bogate în *n*-parafine. Ca surse de carbon se folosesc, de asemenea, produși oxigenați, ca, de exemplu, alcooli [16, 17] sau acid acetic [18], care au avantajul de a fi solubili în mediul de fermentație. Pentru biosinteza proteinelor, un interes deosebit îl prezintă și cărbunele, în special în cazul țărilor care dispun de zăcăminte suficiente [1, 19]. În ultimul timp, un domeniu de mare perspectivă îl constituie biosinteza, pe bază de *n*-parafine sau compuși petrochimici, a unor vitamine, coenzime, glucide sau aminoacizi [18, 20].

În ceea ce privește alegerea materiilor prime, factorii principali sînt: accesibilitatea, costul, solubilitatea și necesarul în oxigen. Cele mai bune rezultate s-au obținut folosind *n*-parafine lichide (C_{10}—C_{20}), cînd randamentele în biomasă au fost de pînă la 100% față de hidrocarburile consumate [21]. Cercetări efectuate prin utilizarea unor materii prime diverse, mergînd de la *n*-parafine pure pînă la fracțiuni de tipul petrolului lampant, al motorinei, sau uleiuri ușoare, au dus la concluzia că întrebuințarea *n*-parafinelor în amestec cu alte clase de hidrocarburi creează dificultăți tehnologice în procesul de fermentație și în etapa de purificare a proteinelor [22]. Din această cauză, ca substrat se folosesc tot mai mult *n*-parafine lichide pure, separate din fracțiuni petroliere, cu ajutorul sitelor moleculare [23] sau prin aductare cu uree [24]. În afară de hidrocarburi lichide, ca sursă de carbon se întrebuințează și hidrocarburi gazoase, ca, de exemplu, metan [16] sau gaze naturale [25]. Utilizarea metanului pentru fabricarea de proteine ridică, însă, o serie de probleme încă nerezolvate, printre care, realizarea transferului de masă, ca urmare a solubilității foarte reduse a CH_4 în mediul apos de fermentație, consum mare de oxigen, viteze de creștere a microorganismelor mult mai mici, dificultăți în izolarea unor bacterii pure și în etapa de separare a masei celulare, măsuri tehnice speciale la manipularea amestecului CH_4/O_2 care poate fi exploziv. Rezultate relativ recente au dus la randamente de transformare a CH_4 în biomasă de 50% [26]. Avantajele procesului constau în disponibilitatea de gaze ieftine și în posibilitatea de separare ușoară a metanului neconsumat, din biomasă.

Substanțe nutritive. În procesul de fermentație, ca substanțe nutritive se folosesc compuși minerali sau organici de tipul: sulfați, fosfați, cloruri, azotați, amoniac, uree etc., conținînd cationi (NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+} etc.), anioni (Cl^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, NO_3^- etc.), o serie de microelemente sub forma ionilor de calciu, cupru, mangan, cobalt, bor, molibden etc., precum și diferite extracte de levuri sau vitamine. Principalele săruri nutritive întrebuințate curent pentru biosinteza proteinelor sînt menționate în tabela 2 [14, 27].

Tabela 2

PRINCIPALELE SĂRURI NUTRITIVE ÎNTREBUINȚATE PENTRU BIOSINTEZA PROTEINELOR DIN HIDROCARBURI

Componenți	Cantitate (g)	
	Bacterii	Levuri și Fungi
KH_2PO_4	7	—
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,2	0,65
NaCl	0,1	—
NH_4Cl	2,5	—
$(NH_4)_2HPO_4$	—	2
KCl	—	1,15
$ZnSO_4$	—	0,17
$MnSO_4 \cdot H_2O$	—	0,045
$FeSO_4 \cdot 7 \cdot H_2O$	—	1,068
Extract de levuri	0,025	0,025
Apă	100	200

Considerații privind mecanismul și cinetica procesului. Mecanismul biosintezei proteinelor din hidrocarburi nu este suficient de bine elucidat. Se presupune că într-o primă etapă are loc oxidarea microbiologică a hidrocarburilor *n*-parafinice, energia generată prin oxidare fiind utilizată de microorganisme pentru sinteza ulterioară a materialului celular [28—30]. O schemă globală a reacțiilor de obținere a proteinelor din hidrocarburi *n*-parafinice se poate formula după cum urmează [31]:

$$2n\ CH_2 + 2n\ O_2 + 0{,}19\ NH_4^+ + \underset{(P,\,K,\,S\ etc.)}{\text{alte elemente esențiale}} \rightarrow n(CH_{1,7}O_{0,5}N_{0,19}\ \text{cenușă}) + nCO_2 + 1{,}5nH_2O + 200\,000\ \text{kcal/kmol}.$$

În ceea ce privește oxidarea microbiologică a metanului, s-a propus următoarea ecuație [16]:

$$6{,}25CH_4 + 7{,}92O_2 \rightarrow \underset{(\text{masa celulară})}{C_{3,92}H_{6,50}O_{1,92}} + 2{,}33CO_2 + 9{,}25H_2O.$$

Reacția microorganismelor cu hidrocarburile dispersate în mediul de fermentație are loc, probabil, prin contact interfacial, interacțiunea fiind neglijabilă cînd mediul este reprezentat numai prin hidrocarburi pure [32]. Într-o altă ipoteză, se admite că procesul de metabolism se desfășoară în fază omogenă, produșii de tipul acizilor grași sau al altor compuși tensioactivi rezultați inițial putînd acționa ca agenți emulsionanți. Este foarte posibil că ambele modele de mecanism propuse să reflecteze cel puțin parțial mecanismul real al biosintezei [32].

Expresia matematică a vitezei de creştere a microorganismelor în medii nutritive cu o singură fază lichidă este aplicabilă în aceeaşi măsură şi sistemelor ce conţin două faze nemiscibile, specifice procesului de biosinteză a proteinelor din hidrocarburi [28, 33]. Viteza de creştere se poate exprima prin relaţia exponenţială de forma:

$$N_t = N_0 \cdot e^{nt},$$

unde:

N_0 este concentraţia celulelor la timpul zero;
N_t — concentraţia celulelor la timpul t;
n — numărul de diviziuni celulare pe oră.

Pentru microorganisme din genul *Candida*, curbele tipice de creştere în medii de *n*-parafine (C_{10}—C_{19}) sînt prezentate în figura 2 [24]. În condiţii favorabile, timpul de multiplicare celulară a unor microorganisme aerobe, cu dublarea greutăţii în biomasă, este cuprins între 0,3 şi 6 ore (tabela 3). Sînt de remarcat vitezele

Tabela 3

TIMPUL NECESAR PENTRU DUBLAREA GREUTĂŢII PRIN CREŞTERE A UNOR MICROORGANISME AEROBE ŞI A UNOR ORGANISME VEGETALE ŞI ANIMALE (ÎN ORE)

Microorganisme sau organisme	Timp pentru dublarea greutăţii (în ore)
Bacterii şi levuri	0,3— 2
Fungi şi Chlorella	2,0— 6
Plante	144 — 288
Păsări	288 — 576
Porcine	672 —1008
Bovine	720 —1440

rapide de multiplicare ale microorganismelor de tipurile menţionate, care sînt de sute pînă la mii de ori mai mari, în comparaţie cu vitezele de creştere a unor organisme vegetale şi animale superioare [34]. În acelaşi timp, spre deosebire de animalele superioare, drojdiile necesită pentru dezvoltare substanţe cu constituţie chimică simplă, care practic se găsesc în cantităţi considerabile.

Influenţa parametrilor fizico-chimici asupra procesului. Pentru conducerea eficientă a procesului de biosinteză, s-a studiat influenţa parametrilor fizico-chimici asupra vitezei de creştere a microorganisme-

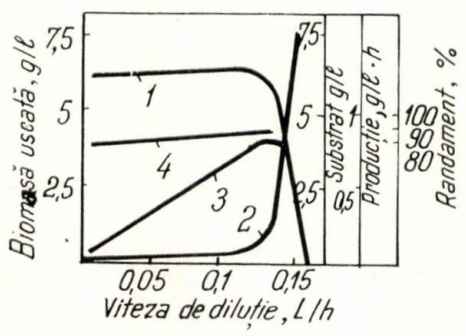


Fig. 2. Curba tipică de creştere a microorganismelor din genul Candida într-un proces continuu, în mediu *n*-parafine (C_{10}-C_{11}) şi la temperatura de 30°C:
1 — biomasă uscată, g/l; 2 — substrat, g/l; 3 — producţie, g/l.h; 4 — randament %.

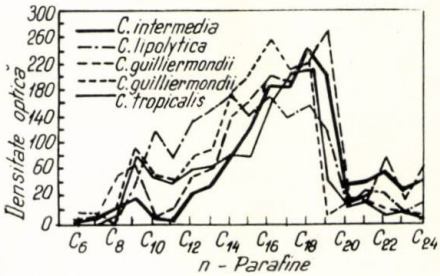


Fig. 3. Viteza de acumulare a levurilor de tip Candida în mediu de *n*-parafine, în funcţie de numărul atomilor de carbon.

lor: temperatura, *p*H-ul, oxigenul dizolvat, natura şi concentraţia substratului, lungimea catenei hidrocarburii, gradul de dispersie, timpul de contact, presiunea, compoziţia mediului nutritiv, influenţa iradierii mediului de fermentaţie cu raze X sau γ etc. [34, 35].

Dintre parametrii enumeraţi, temperatura este o variabilă esenţială, caracteristică fiecărui tip de microorganism. În cazul microorganismelor din specia Candida şi în medii de *n*-parafine sau fracţiuni petroliere, valoarea optimă este cuprinsă între 28 şi 32°C.

Un rol însemnat asupra vitezei de creştere şi a randamentului în biomasă îl are *p*H-ul, domeniul cel mai favorabil fiind în intervalul 4—6. În ceea ce priveşte natura substratului, studii comparative au stabilit că vitezele de dezvoltare a levurilor din genul Candida, în medii de motorină sau ţiţei brut, sînt considerabil mai reduse faţă de vitezele determinate în medii de *n*-parafine de tipul hexadecanului. Cele mai mari viteze de acumulare a celulelor s-au observat la utilizarea *n*-parafinelor cu un număr de atomi de carbon cuprins între C_{15} şi C_{19} (fig. 3) [21]. S-a constatat că randamentele în biomasă cresc cu diluaţia şi scad în prezenţa unor concentraţii de hidrocarbură în exces. Efectul de inhibare asupra vitezei de creştere a microorganismelor a fost explicat prin blocarea sitelor enzimatice de către hidrocarburile nemetabolizate, care împiedică accesul sărurilor nutritive şi al oxigenului de celule. Pentru levuri din specia Candida intermedia, concentraţia optimă de *n*-parafine în mediul de fermentaţie este cuprinsă între 0,1 şi 10% [36].

A fost studiată, de asemenea, influenţa compoziţiei mediului nutritiv (azot, fosfor, potasiu, microelemente), a concentraţiilor componenţilor minerali din mediu, asupra randamentului în biomasă şi aminoacizi esenţiali, precum şi asupra valorii nutritive a biomaselor rezultate [37,38].

2. Realizarea industrială a fabricării proteinelor din hidrocarburi

Fabricarea proteinelor din hidrocarburi cuprinde, în principal, următoarele etape: dezvoltarea culturii iniţiale care serveşte la însămînţare (inocul); prepararea şi sterilizarea mediului de fermentaţie ce conţine sursele pentru creşterea microorganismelor; pro-

cesul de dezvoltare microbiană într-un fermentator; separarea și purificarea biomasei.

Aspecte tehnologice. Biosinteza proteinelor într-un proces continuu la scară industrială a necesitat rezolvarea unor importante probleme tehnologice, legate de asigurarea transferului de masă în etapa de fermentație, alegerea unor condiții care să ducă la viteze și randamente mari în biomasă, eliminarea căldurii rezultate din fermentație, limitarea contaminării cu bacterii, optimizarea mediului nutritiv, recircularea mediului de nutriție etc. [10—12, 39, 40]. Pe de altă parte, recoltarea biomasei, care a impus o selecție a celor mai avantajoase separatoare centrifugale, alegerea sistemului de uscare, a condițiilor care să mențină calitatea nutritivă a concentratelor proteinice în timpul uscării, selecționarea solvenților pentru purificare, au constituit tot atîtea probleme de rezolvat.

Trebuie subliniat faptul că, în procesul de fermentație se găsesc simultan patru faze, și anume, faza apoasă (ce conține elementele nutritive), faza de hidrocarbură-nemiscibilă cu prima, aerul și microorganismele. Datorită consumului mare și solubilității foarte reduse a oxigenului în mediul de fermentație, concentrația acestuia limitează dezvoltarea microorganismelor. O bună agitare, care să realizeze repartiția omogenă a componenților din sistem și necesarul de oxigen în procesul de creștere a microorganismelor este, din această cauză, esențială în fermentația aerobă [41]. Rolul agitării trebuie privit și sub aspectul efectului de forfecare, care, pe de o parte, asigură dispersia reactanților, favorizînd transferul de masă, iar pe de altă parte poate afecta profund dimensiunile și forma agregatelor celulare. În același timp, o agitare eficientă asigură reglarea temperaturii generate de dezvoltarea microorganismelor.

Factorii hidrodinamici influențează starea și gradul de compactitate al agregatelor celulare, dimensiunea acestora fiind importantă atît sub aspect biologic, cît și sub aspect reologic, acesta din urmă determinînd frecvența de contact al celulelor cu substanțele nutritive din mediul de fermentație. Realizarea unui amestec intim între fazele reactante implică, însă, un mare consum de energie, care pentru a putea fi redus și a face economic procesul de fermentație a necesitat elaborarea unor noi dispozitive de amestecare și a unei geometrii deosebite a fermentatoarelor [36, 42]. În acest scop au fost proiectate și experimentate mai multe tipuri de fermentatoare: cu turbină, de tip „air lift", sau agitatoare cu efect multiplu, utilizate în cazul fermentației metanului [26, 36].

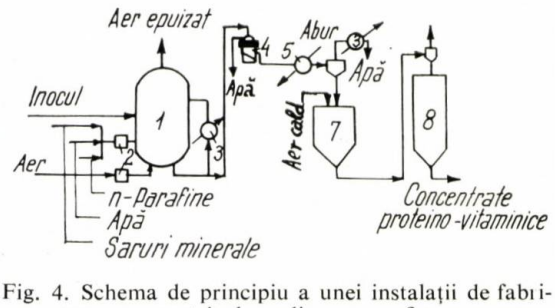


Fig. 4. Schema de principiu a unei instalații de fabricare a proteinelor din *n*-parafine:
1 — fermentator; 2 — sterilizator; 3 — răcitor sau condensator; 4 — separator; 5 — schimbător de căldură; 6 — evaporator; 7 — uscător; 8 — vas depozitare.

Avantajos s-a dovedit a fi fermentatorul de tip „air lift", în care agitarea și aerarea se realizează simultan. Într-un astfel de fermentator s-au determinat viteza transferului de oxigen și coeficientul transferului de masă în funcție de diferiți parametri (diametrul tubului de barbotare, nivelul lichidului din fermentator, puterea compresorului), stabilindu-se condițiile optime de operare, corelate cu viteza de creștere a microorganismelor și, respectiv, cu productivitatea fermentatorului [36—38].

Procedee industriale. Primele procedee de fabricare a proteinelor din hidrocarburi au fost experimentate de firma British Petroleum (BP), care a pus în funcțiune două instalații: una pe bază de *n*-parafine pure la Grangemouth, în Scoția, cu o capacitate de 4000 t/an, și o a doua la Cape Lavera, în Franța, pe bază de motorină, cu o producție actuală de 20 000 t/an [43, 44]. În perspectivă, grupul British Petroleum prevede o extindere a capacităților de producție în Europa, la 700 000 t/an [45]. Astfel, utilizînd procedeul pe bază de *n*-parafine, firmele BP și ANIC vor construi, prin intermediul filialei comune Italproteine, o uzină la Sarroch, în Sardinia, care în anul 1975 va produce 100 000 t drojdii bogate în proteine [46]. De asemenea, grupul Liquichimica Biosintesi, filială a societății Liquigas, va construi o instalație cu capacitatea de 100 000 t/an la Montebello Saline, în sudul Calabriei [5].

Proteine din hidrocarburi se obțin la scară industrială și în Japonia, unde în prezent funcționează trei uzine: una de 40 000 t/an, exploatată de Nippon Mining, o alta de 45 000 t/an, exploatată de Nippon Petrochemical, și o a treia de 56 000 t/an, aparținînd firmei Mitsui-Texaco. Pînă în anul 1978, Japonia intenționează să producă circa 1,5 mil.t proteine pe an din materii prime petroliere [45]. Și în România este în curs de construcție, cu ajutorul societăților japoneze Dai Nippon Ink și Chemicals et Sumitomo Shoji Kaisha, o fabrică de 60 000 t proteine/an [47]. Simultan cu utilizarea *n*-parafinelor, s-au întreprins, de asemenea, cercetări și asupra gazelor naturale și a metanolului. Din anul 1970, în S.U.A. funcționează o instalație-pilot pentru obținerea de concentrate proteinice din gaze naturale, urmînd ca în 1975 să se construiască o instalație cu o capacitate de 90 000 t/an [48]. În U.R.S.S., după unele statistici se produc aproximativ 50 000 t proteine pe an, obținute din gaze naturale, iar în R. S. Cehoslovacă, circa 20 000 t/an.

În Anglia, firma I.C.I. va construi la Teeside o unitate experimentală de 1000 t proteine din gaze naturale, care va constitui prototipul pentru o instalație industrială de 50—60 000 t/an și pe care firma intenționează să o construiască pînă în anul 1976 [47].

În cele ce urmează, se va descrie pe scurt procedeul pus la punct de firma British Petroleum, care utilizează ca materii prime *n*-parafine cu interval de fierbere 175—320°/760 mm Hg (C_{10}—C_{20}) și un conținut admisibil de hidrocarburi aromatice, de ordinul părților pe milion. Ca substanțe nutritive se întrebuințează săruri ce conțin ioni de potasiu și de magneziu (sub formă de sulfați și fosfați), amoniac și apă. Schema de principiu a instalației este prezentată în figura 4 (43, 48).

Procedeul comportă următoarele faze principale: fermentația, recoltarea biomasei și uscarea. Materiile prime sterilizate sînt introduse continuu într-un fermentator de tip „air lift". Deoarece procesul de fermentație este puternic exoterm, cantitatea de căldură degajată fiind de circa 7500 kcal/kg biomasă uscată, temperatura este menținută constant la 30°C prin intermediul unui circuit de răcire exterior; *p*H-ul se controlează cu rigurozitate și se corectează prin adaos de amoniac. Masa rezultată din fermentație este evacuată continuu și trecută într-un separator centrifugal, din care se separă levurile (drojdiile). Concentrația biomasei în efluent variază de la 8 la 30 g/l, în funcție de condițiile de lucru adoptate.

Obținerea biomasei cu un conținut de pînă la 95% substanțe solide se face prin uscare în sisteme de tip atomizor sau în sistem fluidizat. Este esențial ca temperatura utilizată în etapa de uscare să nu altereze proprietățile nutritive ale biomasei și nici digestibilitatea acesteia. Consumurile specifice de substanțe nutritive necesare obținerii unei tone de biomasă uscată sînt prezentate în tabela 4.

Tabela 4

CONSUMURI SPECIFICE PENTRU O TONĂ BIOMASĂ USCATĂ

Materiale	Alimentare fermentator (tone)
Hidrocarburi ($C_{16}H_{34}$)	1,18
NH_3	0,25
O_2 în aer	6,0
Săruri	0,22
Apă	100,0

Dintr-o tonă de *n*-parafine, se obțin circa 0,9 t biomasă purificată, cu un conținut de 60—70% proteine, ceea ce revine la circa 0,6 t proteine de puritate 100%, pentru o tonă de *n*-parafine consumată.

Utilajele folosite în instalație sînt în majoritate din oțel inoxidabil, conform practicilor uzuale în industria alimentară.

În cazul procesului aplicat la Lavera, materia primă este motorina, cu interval de fierbere 300—380°/760 mm Hg și un conținut în *n*-parafine (C_{17}—C_{30}) de 19—20%. Întrucît hidrocarburile aromatice policiclice cancerigene au puncte de fierbere de peste 500°C, se lasă în felul acesta un interval de siguranță de cel puțin 100°C.

Schema de principiu, a instalației de la Lavera este prezentată în figura 5 [43, 48]. În comparație cu procesul descris, pe bază de *n*-parafine, la Lavera, în prelucrarea biomasei intervine o etapă suplimentară de separare și purificare cu solvenți (propan, butan, hexan, alcool etilic etc.) de hidrocarburile neconsumate, în procesul de fermentație fiind metabolizate selectiv numai *n*-parafinele.

Randamentele în biomasă uscată variază între 8 și 15%, în funcție de conținutul în *n*-parafine al materiei prime. Considerînd un randament mediu de 10%, din 10 t motorină se pot obține astfel 1 t biomasă

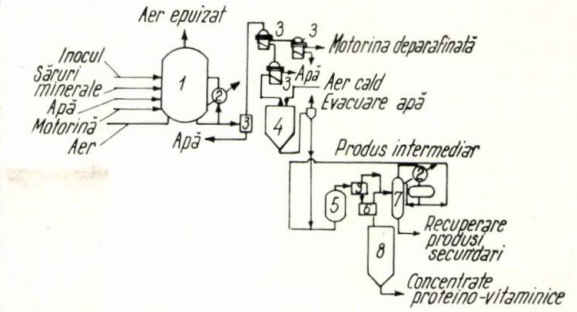
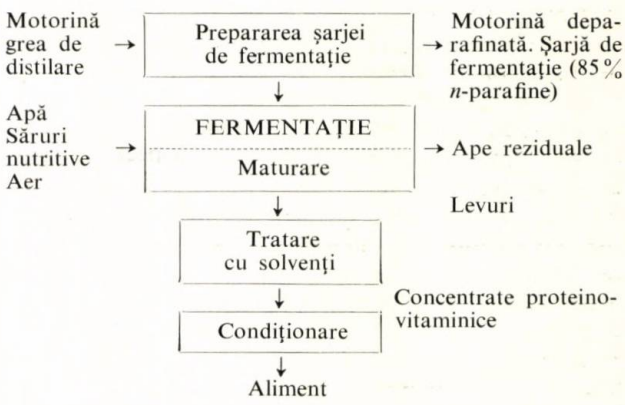


Fig. 5. Schema de principiu a unei instalații de fabricare a proteinelor din motorină:
1 — fermentator; 2 — răcitor sau condensator; 3 — separator; 4 — uscător; 5 — vas de extracție cu solvenți; 6 — evaporator; 7 — coloană recuperare solvenți; 8 — vas depozitare.

uscată și 9 t motorină deparafinată. Din acest punct de vedere, deparafinarea microbiologică prezintă un deosebit interes în industria de petrol [49]. Deoarece producerea de proteine pe bază de motorină implică numeroase dificultăți tehnologice, Institutul francez de petrol (IFP) a adoptat un procedeu nou, bazat pe fermentația unor concentrate de *n*-parafine (de circa 85%), obținute prin deparafinarea motorinei cu uree [50]. Schema de principiu a circulației materialelor într-o astfel de instalație este următoarea:



Considerații economice. Calculele economice asupra costului proteinelor din hidrocarburi au dus la un preț competitiv cu cel al proteinelor ce provin din surse clasice. În tabela 5 se prezintă costurile estimative ale proteinelor obținute prin aplicarea procedeului IFP, calculate pentru două capacități diferite [24]. Sînt de remarcat prețurile considerabil mai mici ale proteinelor de sinteză, în comparație cu cele obținute dintr-o serie de alimente (tabela 6). Prețuri la fel de reduse, cuprinse între 130 și 220 dolari/t proteină (în funcție de procedeul ales și de costul materiilor prime) au fost estimate și pentru proteinele obținute din gaz metan [51]. În ceea ce privește rentabilitatea, s-a calculat că cele mai avantajoase unități sînt cele care au capacități cuprinse între 60 000 și 120 000 t/an [52].

Tabela 5

COSTUL PROTEINELOR OBȚINUTE PRIN APLICAREA PROCEDEULUI INSTITUTULUI FRANCEZ DE PETROL (IFP)*

Capacitate (t/an levuri)	15 000	60 000
Investiții totale (10^6 dolari)	3,5—4,0	8,5—11,0
Fonduri de rulment (10^6 dolari)	0,3	0,9
Componentele prețului (dolari/t levuri)		
— Șarja petrolieră	25	25
— Utilități	20—30	20—30
— Săruri și produse chimice	25—30	25—30
— Mîna de lucru	25—30	10
— Amortisment	45—55	30—35
— Valorificarea motorinei	25	25
Cost (dolari/t levuri cu 60% proteine)		
— Cu valorificarea motorinei	115—145	85—105
— Fără valorificarea motorinei	140—170	110—130
Cost (dolari/t proteină pură)		
— Cu valorificarea motorinei	195—240	140—175
— Fără valorificarea motorinei	237—280	180—215

* Costuri estimate la nivelul anului 1970

cu aceea a proteinelor din alimentele de bază. Sînt de subliniat conținuturile mari de acizi aminați esențiali (indispensabili creșterii și funcționării normale a organismului uman), de vitamine din grupa B, precum și de o serie de alți produși importanți: lipide, glucide, acizi nucleici etc.

Distribuția aminoacizilor esențiali în proteine de sinteză și din cîteva alimente de bază este prezentată comparativ în tabela 7.

Valoarea nutritivă și absența toxicității biomasei au fost studiate de un mare număr de organizații de specialitate, ca, de exemplu, Institutul central de cercetări alimentare (CIVO), Institutul de cercetări agricole și produse biochimice din Olanda (ILOB) etc. [53, 54]. Pentru testarea toxicității biomasei obținute prin procedeul pe bază de motorină, s-a simulat o impurificare a motorinei cu cantități mici de benzopiren (compus cancerigen), marcat cu izotopi radioactivi. După fermentație, s-a constatat că benzopirenul nu se concentrează în celulele de levuri, rămînînd în materia primă nemetabolizată. Pe de altă parte, experimentările efectuate pe loturi mari de animale, prin încorporarea de doze importante de biomasă în rațiile alimentare ale acestora, au stabilit că proteinele de sinteză au o valoare biologică ridicată, digestibilitatea de circa 90%, fiind complet

Tabela 6

COSTUL PROTEINELOR OBȚINUTE DIN DIVERSE PRODUSE ALIMENTARE

Produs alimentar	Conținut în proteine (%)	Costul produsului (dolari/t)	Costul proteinei pure (dolari/t)
Ouă	11	520	4650
Carne de vacă	14,5	550	3640
Carne de pasăre	11,5	393	3420
Fasole uscată	22	172	780
Făină de grîu	11,7	80	680
Lapte praf	36	185	510
Făină de pește	80	400	500
Făină soia	51	200	400

Tabela 7

DISTRIBUȚIA AMINOACIZILOR ESENȚIALI ÎN PROTEINE DIN DIFERITE SURSE (G/100 g PROTEINĂ)

Aminoacizi	British Petroleum		IFP	Făină soia	Carne vacă	Lapte vacă	Făină pește	Necesar* (g)
	Lavera	Grangemouth						
Izoleucină	5,3	4,5	4,8	2,5	6,0	7,8	3,0	1,4
Leucină	7,8	7,0	8,2	3,5	8,0	11,1	4,7	2,2
Lisină	7,8	7,0	10,7	2,9	10,0	8,7	4,6	1,6
Fenilalanină	4,8	4,4	4,3	2,3	5,0	5,5	2,6	2,2
Tirosină	4,0	3,5					1,9	
Cistină	0,9	1,1		0,7	1,2	1,0	0,7	
Metionină	1,6	1,8	3,2	0,6	3,2	3,2	1,7	2,2
Treonină	5,4	4,9	3,2	1,8	5,0	4,7	2,7	1,0
Triptofan	1,3	1,4	1,7	0,7	1,4	1,5	0,8	0,5
Valină	5,8	5,4	6,3	2,3	5,5	4,7	3,4	1,6

* Necesar zilnic de l-aminoacizi esențiali/om cu greutatea 70 kg (după recomandările FAO)

3. Valoarea nutritivă a concentratelor proteino-vitaminice

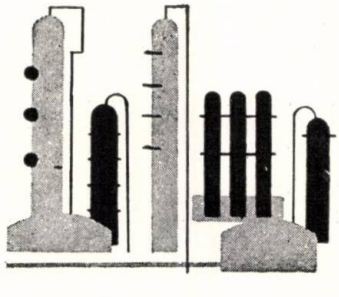
Cercetări biologice efectuate asupra concentratelor proteino-vitaminice rezultate din hidrocarburi au stabilit că acestea au o valoare nutritivă comparabilă lipsite de toxicitate, atît imediat după obținere, cît și după depozitare în timp [2, 3, 53, 55]. Aceasta a determinat pe experții în domeniul nutriției și toxicologiei din cadrul organizațiilor internaționale specializate (OMS, FAO, UNICEF, PAC) să propună utilizarea din anul 1972 a proteinelor de sinteză în

alimentația umană directă [53]. În acest scop, în cadrul Departamentului de nutriție al Institutului de tehnologie din Massachussets, sînt experimentate calitățile nutritive, pe trei grupe de oameni: o echipă test, o echipă care va consuma proteine produse în instalația de la Lavera, iar o alta, proteine obținute prin procedeul aplicat la Grangemouth. În prezent se desfășoară cercetări intense în vederea utilizării petroproteinelor, atît ca adaosuri la o serie de produse alimentare, cît și pentru transformarea acestora în derivați ce pot fi utilizați în nutriția umană, cu un conținut în proteine de pînă la 95%.

Desigur, problema fabricării de proteine din hidrocarburi în vederea acoperirii deficitului actual și în viitor, este departe de a fi pe deplin rezolvată. Procesele de biosinteză a proteinelor din hidrocarburi sînt, însă, deosebit de interesante, fiind considerate ca „cea mai mare revoluție pașnică a anilor 70" [2].

Bibliografie

1. Bureau, G. Rev. Conserve, **28**, nr. 2, 1971, p. 88.
2. Champagnat, A. 8th World Petroleum Congress, Moscova, 1971, Proceedings, **5**, Applied Science Publishers Ltd. London, p. 125.
3. Champagnat, A. Petrol. Rev., **25**, nr. 300, 1971, p. 419.
4. Champagnat, A. 7th World Petroleum Congress, Mexic, 1967, Proceedings **8**, Elsevier Publishing Co. Ltd., p. 215.
5. * * * Inform. Chim., **108**, V, 1972, p. 49.
6. Beerstecher, E. Jr. Petroleum Microbiology, Houston, Texas, Elsevier Press Inc., 1954.
7. Altschul, A. M. Processed Plant Protein Foodstuffs, New York, Academic Press, 1958.
8. Davis, B. J. Petroleum Microbiology,, Amsterdam, Elsevier Publishing Co., 1967.
9. Hospodka, J., Malek, I. și Fencl, Z. Theoretical and Methodological Basis of Continuous Culture of Microorganisms, New York, Academic Press Inc., 1966.
10. Peppler, H. J., Microbial Technology, New York, Reinholds Publishing Corp., 1967.
11. Mateles, I. R. și Tannenbaum, R. S. Single-Cell Protein, Cambridge, The MIT Press-Mass, 1968.
12. Perlman, D. ed. Fermentation Advances, New York, Academic Press Inc., 1969.
13. Alikhanyan, S. I. Radiat. Radio-Isotop. Ind. Microorganisms. Proc. Symp., Viena, 1971, p. 3—9.
14. Cavit, A., Ridgway, J. A. și Edmund, F. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **11**, nr. 3, 1972, p. 286.
15. Tamechika, Y. Chem. Econ. Eng. Rev., **4**, nr. 3, 1972, p. 21.
16. Hamer, G. și Norris, R. J. 8th World Petroleum Congress, Moscova, 1971, Proceedings, **5**, Applied Science Publishers Ltd. London, p. 133. p. 133.
17. * * * Petrole Inform., nr. 1219, 1972, p. 23.
18. Tanaka, A., Suzuki, T. și Okumura, S. 8th World Petroleum Congress, Moscova, 1971, Proceedings, 5, Applied Science Publishers Ltd. London, p. 165.
19. * * * Flescherei, R.F.G., **17**, nr. 11, 1966, p. 26.
20. Fukui, S. și Tanaka, A. 8th World Petroleum Congress, Moscova, 1971 Proceedings, **5**, Applied Science Publishers, Ltd. London, p. 157.
21. Chepigo, V. S., Boiko, D. I., Gololobov, D. A., Kriucicova, P. A., Vorobiova, I. G., Fischer, N. P., Pocrovski, K. V. și Korotcenko, I. N. 7th World Petroleum Congress, Mexic, 1967, Proceedings, **8**, Elsevier Publishing Co. Ltd., p. 205.
22. Balatti, A. P. ION, **30**, nr. 342, 1970, p. 5, 16.
23. La Plante, L. J. și Symoniac, M. F. Hydrocarbon Proc. **49**, nr. 12, 1970, p. 77.
24. Decerle, Ch., Franckowiak, S. și Gatellier, Cl. Hydrocarbon Proc., **48**, nr. 3, 1969, p. 109.
25. Coty, F. V. Biotechnol. Bioeng. Symp., **1**, 1969, p. 63.
26. Mueller, H. Process. Biochem., **7**, nr. 6, 1972, p. 37.
27. Bewersdorf, M. și Dostalek, M. Biotechnol. Bioeng., **13**, 1971, p. 49.
28. Olsen, C. J. A. Continuous Culture of Microorganisms, London, Monograph. (12), Soc. Chem. Ind., 1961.
29. Foster, J. W. Bacterial Oxydation of Hydrocarbons, New-York în O. Hayaishi ed. Oxygenases, Academic Press Inc., 1962.
30. Fonken, S. G. și Johnson, A. R. Chemical Oxidations with Microorganisms, New York, 1972.
31. Champagnat, A. Rev. Inst. France. Petrole, nr. 11, 1962, p. 1372.
32. Yoshida, F., Yamane, T. și Yagi, H. Biotechnol. Bioeng., **13**, 1971, p. 215.
33. Dieteren, L.M.H. și Schouteten, H.P.A. J. Chem. Soc., **47**, nr. 9. 1970, p. 663.
34. Casas-Campillo, C., Medrano, H. și Larrea, S. Rev. Inst. Mex. Petrolio, **3**, nr. 1, 1971, p. 58.
35. Prokop, A. și Erikson, L. E. Biotechnol. Bioeng., **14**, nr. 4, 1972, p. 571.
36. Wang, D. I. C., Hatch, T. R. și Cuevas, C. 8th World Petroleum Congress, Moscova, 1971, **5**, Applied Science, Publishers Ltd. London, p. 149.
37. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, New York, London, Sydney, Interscience Publishers John Wiley Inc., 1971, Second Edition, Suplement Volum, p. 836.
38. Laine, B. M., Vernet, C., și Evans, G. 7th World Petroleum Congress, Mexic, 1967, Proceedings, **8**, Elsevier Publishing Co, Ltd. p. 197.
39. Aiba, A. S., Humphrey, E. A. și Millis, F. N. Biochemical Engineering, New York, Academic Press Inc., 1965.
40. * * * Congresul internațional, Ingineria chimică în serviciul omului Al 16-lea Congres), Secția ingineria chimică în sprijinul industriei alimentare, Paris, 2—8 sept., 1972.
41. Blakebrough, N. Chem. Eng., nr. 258, 1972, p. 58.
42. Smith, L. E. și Greenshields, N. R. Chem. Eng., nr. 281, 1974, p. 28.
43. Bennet, C. I., Mondermarck, C. J. și Todd, R. J. Hydrocarbon. Proc, **48**, nr. 3, 1969, p. 104.
44. Bennett, C. I., Yeo, A. A. și Gosling, A. J. Chem. Engng. **78**, nr. 29, 1971, p. 75.
45. * * * Chim. Act., nr. 1503, 1973, p. 23.
46. * * * Chem. Ind. -Genie Chim., **106**, nr. 8, 1973, p. 541.
47. * * * Entreprise, nr. 915, 1973, p. 47.
48. * * * Neftepererabotca i Neftehimia, nr. 6, 1973, p. 42.
49. Champagnat, A., Vernet, C., Laine, V. și Filosa, Y. The 6th World Petroleum Congress, Proceedings, Sect. IV, paper 4, Frankfurt/Main, Published by Verein zur Förderung des 6 Welt-Erdöl-Kongresses-Hamburg, 1963, p. 259.
50. Gatellier, C., ION, **31**, nr. 360, 1971, p. 364.
51. Fukuova, S. Chem. Econ. Engng. Rev., **4**, nr. 3, 1972, p. 16.
52. Gatellier, C. Rev. Inst, Franc. Petrole, nr. 4, 1970, p. 419.
53. Molinero, R. Ind. Petrole en Europe, nr. 30 F, 1972, p. 55.
54. Weinstein, B. Chemistry Biochemistry of Aminoacids, Peptides and Proteins, **1**, New York Academic Press Inc., 1971.
55. Voss, G. Erdöl Kohle, **26**, nr. 5, 1973, p. 249.



F. Daneş, Gh. Ioniţă, O. Landauer şi V. Părăuşanu

Studiul termodinamic al soluţiilor de mono- şi diglicolieteri cu alcoolii normal- şi izo-alifatici C_1—C_4

Studiul termodinamic al amestecurilor formate din alcolii n-şi izo-alifatici C_1—C_4 şi eterglicolii respectivi prezintă importanţă practică atît pentru conducerea proceselor tehnologice de separare şi purificarea produselor principale din amestecurile de reacţie, cît şi pentru recuperarea produselor iniţiale nereacţionate.

În literatura de specialitate există date experimentale, referitoare la curbele de distilare ale amestecurilor de alcooliglicolieteri prezentate în tabela 1, prin care se evidenţiază dependenţa volatilităţii relative medii de temperatura de fierbere a constituenţilor puri [1].

În lucrarea respectivă, s-a încercat să se facă o corelare între volatilitate şi temperaturile de fierbere ale componenţilor puri cu ajutorul relaţiilor elaborat de diferiţi autori pe baza datelor experimentale obţinute în cazuri considerate similare, dar rezultatele obţinute n-au fost satisfăcătoare [2, 3, 4] Prin intermediul acestor relaţii nu se putea realiza o corelare între volatilitatea relativă medie şi temperaturile de fierbere ale constituenţilor puri, nu se puteau explica unele particularităţi ale datelor experimentale care arătau valori foarte mari pentru volatilităţile relative medii. De asemenea nu se corelau variaţiile foarte puternice ale volatilităţilor cu temperatura şi cu compoziţia soluţiilor, precum şi variaţia volatilităţii cu natura componenţilor care formează sistemele.

Apariţia unor interacţiuni de dimensiuni neprevăzute între constituenţii amestecurilor, care generează fenomenele semnalate transferă asupra studiului respectiv şi un interes teoretic deosebit.

Autorii consideră că interpretarea abaterilor semnalate se ameliorează printr-un studiu termodinamic în care se vor folosi, pentru corelarea datelor experimentale, unele ecuaţii bazate pe teoria termodinamică a soluţiilor diluate, în care vor fi folosiţi un număr mai mare de parametri care vor reflecta mai fidel proprietăţile reale ale sistemelor studiate.

Una dintre cauzele care determină neconcordanţele semnalate o constituie faptul că în formulele utilizate căldura latentă de vaporizare s-a considerat invariantă cu temperatura, ipoteză valabilă pentru valori mici ale diferenţelor $(T_B - T_A)$, ceea ce nu se realizează în sistemele studiate, în care valorile $(T_B - T_A)$ sînt, în toate cazurile, mai mari de 50°C.

Tabela 1

COMPONENŢA AMESTECURILOR ŞI CONDIŢIILE TERMODINAMICE DE DISTILARE

Amestec nr.	Component volatil	Component greu	Presiunea	Temperatura de distilare °C	
			torr	inferioară	superioară
1	Metanol	metilglicol	757	64,7	124,2
2	Etanol	etilglicol	762	78,4	135,1
3	*n*-Butanol	butilglicol	759	117,0	171,2
4	izo-Butanol	izo-butilglicol	760	107,9	158,1
5	Metilglicol	metildiglicol	759	124,2	194,2
6	Etilglicol	etildiglicol	761	135,1	201,9
7	Butilglicol	*n*-butildiglicol	760	171,2	245,1
8	izo-Butilglicol	izo-butildiglicol	757	158,1	240,1

Tabela 2

COMPONENŢII AMESTECURILOR DE DISTILARE ŞI PROPRIETĂŢILE LOR CARACTERISTICE: MASA MOLECULARĂ M, TEMPERATURA CRITICĂ T_{cr}, PRESIUNEA CRITICĂ P_{cr}, CĂLDURA LATENTĂ MOLARĂ DE VAPORIZARE LA PRESIUNE ATMOSFERICĂ

Nr.	Nume	Structura	M g/mol	T_{cr} °K	P_{cr} atm.	λ_f kcal/mol
1	Metanol	CH_3—OH	32,042	513,2	78,7	8,43
2	Etanol	CH_3CH_2-OH	46,069	516,2	63,1	9,56
3	n-Butanol	$CH_3CH_2CH_2CH_2$—OH	74,122	560,0	48,4	10,47
4	izo-Butanol	$(CH_3)_2$ CH—OH	74,122	538,0	48	10,25
5	Metilglicol	CH_3—C—HCH_2CH_2—OH	76,094	564,5	49,67	10,45
6	Etilglicol	C_2H_5—O—CH_2CH_2—OH	90,121	568,3	44,44	10,75
7	Butilglicol	$CH_3(CH_2)_2$—O—CH_2—CH_2—OH	118,174	595,6	37,35	12,11
8	izobutilglicol	$(CH_3)_2CHO$ CH_2CH_2—OH	118,174	580,5	37,51	11,59
9	Metildiglicol	$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$	90,121	692,6	37,77	10,39
10	Etildiglicol	$C_2H_5OCH_2CH_2OCH_3$	118,174	673,7	29,96	10,74
11	n-Butildiglicol	$CH_3(CH_2)_2OCH_2CH_2O(CH_2)_2CH_3$	174,281	681,3	21,64	12,70
12	izo-Butildiglicol	$(CH_3)_2CHOCH_2CH_2OCH(CH_3)_2$	174,281	680,4	21,80	12,32

În teoria termodinamică a soluțiilor ideale volatilitatea relativă este redată prin raportul tensiunilor de vapori:

$$\alpha_{id} = \frac{P_A^0}{P_B^0} \tag{1}$$

și depinde de temperatură [5] prin intermediul relațiilor:

$$\ln P_A^0 = \int_{T_A}^{T} \frac{\lambda_A}{RT^2}\, dT;\ \ln P_B^0 = -\int_{T}^{T_B} \frac{\lambda_B}{RT^2}\, dT \tag{2}$$

În aceste relații λ_A și λ_B reprezintă căldurile latente de vaporizare la temperatura T și sînt corelate cu căldurile latente de fierbere λ_{fA} și λ_{fB} prin relația stabilită la Watson [6]:

$$\lambda_A = \lambda_{Af}\left(\frac{T_{cr,A} - T}{T_{crA} - T_A}\right)^{0,38};\ \lambda_B = \lambda_{fB}\left(\frac{T_{crB} - T}{T_{crB} - T_B}\right)^{0,38} \tag{3}$$

în care T_A și T_B reprezintă temperaturile de fierbere, T_{crA} și T_{crB} temperaturile critice, iar λ_{fA} și λ_{fB} căldurile latente de vaporizare la temperatura de fierbere.

Evaluarea căldurilor de fierbere λ_f pentru alcooli-eteri și alcooli-dieteri se poate face cu ajutorul formulelor (4)—(8), elaborate de Meissner [12], Giacolone [13], Chu & Chin [14], Klein [15], Riedel [9], Reid și Sherwood [16].

$$\lambda_f = T_f \cdot f(T_f/T_{cr}, P_{cr}) \text{ (grafic)} \tag{4}$$

$$\lambda_f = \frac{RT_f\, T_{cr}}{T_{cr} - T_f} \cdot \ln P_{cr} \tag{5}$$

$$\lambda_f = -\frac{6{,}7 \cdot T_f\, T_{cr}^{1,62}}{(T_{cr} - T_f)^{0,62}} \lg P_{cr} \tag{6}$$

$$\lambda_f = \frac{1.04 \cdot R \cdot T_f\, T_{cr}}{T_{cr} - T_f} \cdot \left(1 - \frac{T_{cr}^3}{T_f^3 \cdot P_{cr}}\right)^{1/2} \ln P_{cr} \tag{7}$$

$$\lambda_f = \frac{T_f \cdot T_{cr}}{0{,}93\, T_{cr} - T_f} \cdot (5 \lg P_{cr} - 2{,}17) \tag{8}$$

Pentru a putea opera cu formulele, (1) — (8), este necesar să se cunoască temperaturile critice și presiunile critice pentru cei 12 componenți cu care s-au constituit sistemele studiate (tabela 2).

Referitor la temperaturile critice ale componenților 1 — 4 din tabela 1, există date experimentale publicate [8], dar pentru calcularea temperaturilor critice ale componenților 5 — 12 s-au folosit relațiile stabilite de Vowles, Riedel și Lydersen, recomandate în literatura de specialitate [7, 16, 17].

Astfel, temperatura critică, T_{cr} se poate calcula cu relația:

$$T_{cr} = \frac{T_f}{\sigma'} \tag{9}$$

în care σ' este o funcție aditivă ce depinde de numărul atomilor din molecule, de natura lor și de modul în care sînt legați.

În formulele propuse de autorii citați, incrementele pe baza cărora se calculează valoarea funcției σ sînt diferite și pentru mediere s-a adoptat în calcul ponderile 1, 2 și respectiv 3, care sînt proporționale cu valoarea inversă a erorilor medii specifice celor trei metode:

$$T_{cr} = \frac{1}{6}\left[T_{Vo}^{cr} + 2\, T_{Ri}^{cr} + 3 T_{Ly}^{cr}\right] \tag{10}$$

În tabela 3 se prezintă valorile temperaturilor critice pentru componenții 5—12 din tabela 2, calculate cu formele indicate de Vowles, Riedel și Lydersen.

Se observă că eroarea relativă medie nu depășește 0,8%.

Tabela 3

Component nr.	Temperatura critică, °K				Eroare relativă medie, %
	Vowles	Riedel	Lydersen	Medie ponderată	
5	576,3	558,1	564,9	564,5	0,8
6	578,8	560,9	569,8	568,3	0,8
7	603,0	584,7	600,3	595,6	0,9
8	585,2	569,7	586,2	580,5	0,9
9	696,4	689,4	693,4	692,6	0,3
10	676,0	669,2	676,0	673,7	0,3
11	676,6	669,6	690,7	681,6	1,0
12	670,1	668,4	691,9	680,4	1,1
Eroare medie					0,8%

Evaluarea presiunii critice a fost efectuată cu ajutorul ecuațiilor stabilite de Vowles, Riedel, Lydersen și Herzog [7, 9, 10, 11, 17].

Astfel, după Vowles presiunea critică este dată de o relație de forma:

$$P_{cr} = \frac{T_{cr}}{\sigma}, \text{ iar după Lydersen } P_{cr} = \frac{M}{\sigma^2}$$

în care: M reprezintă masa moleculară, iar ceilalți termeni au semnificațiile prezentate anterior.

În tabela 4 sînt prezentate valorile presiunilor critice calculate pe baza acelorași considerente ca și în cazul temperaturilor critice, care reprezintă o medie ponderată cu proporțiile 2 : 2 : 1 : 1, corespunzătoare celor patru metode folosite în calcul.

Evaluarea căldurii latente de fierbere pentru alcooli eteri și alcooliidieteri din sistem a fost făcută prin ponderea în proporție de 2: 4: 1: 4: 1 a rezultatelor obținute, aplicînd relațiile (4), (5), (6), (7) și (8) și sînt prezentate în tabela 5.

Eroarea medie relativă a căldurii latente se calculează cu relația:

$$\varepsilon_\lambda = \varepsilon_\lambda^0 + \varepsilon \lg P_{cr} + \varepsilon_T \tag{11}$$

în care: ε_λ^0 este eroarea medierii relațiilor pentru λ din tabela 4, $\varepsilon \lg P_{cr}$ — eroarea medierii mărimii $\lg P_{cr}$ din aceeași tabelă, iar ε_T — eroarea expresiei $T_{cr}/T_{cr} - T_f$.

Folosind pentru determinarea erorii ε_T o formulă de propagare a erorilor pentru o valoare medie 0,7 a raportului T_f/T_{cr}, pentru componenți 5—12 se obține valoarea $\varepsilon_T = 2{,}7\%$, de unde $\varepsilon_\lambda = 5{,}4\%$, față de $\varepsilon_\lambda = 1{,}5\%$ precizie cu care s-au determinat experimental căldurile latente ale componenților 1—4 din tabela 2.

Tabela 4

Component nr.	P_{cr}, atm					Eroare absolută pt. lg P (atm), %
	Riedel	Lydersen	Vowles	Herzog	Medie pond.	
5	47,10	49,35	52,80	49,65	49,23	0,6
6	40,00	41,75	45,35	44,45	42,20	0,7
7	30,70	31,95	36,40	37,35	33,15	1,4
8	30,70	32,50	34,95	37,50	33,15	1,2
9	34,70	36,60	51,50	37,75	38,65	2,3
10	27,55	28,85	34,75	29,95	29,60	1,4
11	19,45	20,25	21,25	21,65	20,40	0,8
12	19,45	20,75	21,20	21,80	20,55	0,8
			Eroare medie (lg P) %			1,15

Tabela 5

CĂLDURILE LATENTE DE FIERBERE ALE COMPONENȚILOR 5—12 DIN TABELA 2

Component nr.	kcal/mol						Eroare relativă %
	Meissner.	Giacolone.	Chu și Cin.	Klein.	Riedel	Medie pond.	
5	10,30	10,43	9,83	10,54	11,12	10,45	1,3
6	10,64	10,78	9,76	10,83	11,50	10,75	1,7
7	12,06	12,18	10,59	11,20	13,13	12,11	2,2
8	11,55	11,67	10,20	11,65	12,53	11,59	2,1
9	10,42	10,44	9,97	10,39	10,56	10,39	0,6
10	10,82	10,85	9,98	10,72	10,96	10,74	1,1
11	12,59	12,98	11,03	12,72	13,40	12,70	2,2
12	12,38	12,56	10,78	12,31	12,85	12,32	2,0
				Eroare medie %			1,6

Tabela 6

VOLATILITĂȚILE EXPERIMENTALE ȘI IDEALE ALE COMPOZIȚIILOR EXTREME.

Amestec nr.	$\lg \alpha^A$	$\lg \alpha^A_{id}$	$\lg \alpha^B$	$\lg \alpha^B_{id}$	$\lg \frac{\alpha^A}{\alpha^A_{id}}$	$\lg \frac{\alpha^B}{\alpha^B_{id}}$
1	1,08	1,050	1,00	0,705	+0,030	+0,295
2	1,09	0,965	0,63	0,710	+0,125	—0,080
3	1,22	0,870	1,44	0,695	+0,350	+0,745
4	0,87	0,810	0,91	0,640	+0,060	+0,270
5	1,36	0,500	1,62	0,770	+0,460	+0,850
6	1,25	0,855	1,18	0,725	+0,395	+0,455
7	1,41	0,930	1,30	0,750	+0,480	+0,550
8	1,15	1,115	1,08	0,820	+0,035	+0,260
	$\lg \alpha/\alpha_{id}$,		medie		+0,242	+0,418
	α/α_{id},		medie		1,75	2,62

Eroarea mediei pentru calculul căldurilor latente pentru toți componenții din tabela 2 este de 4,1%.

Eroarea medie cu care s-a calculat volatilitatea ε_α va fi:

$$\varepsilon_\alpha = 2{,}3\ \delta_{\lg \alpha} \cong 2{,}3 \lg \varepsilon \cdot [0{,}38\ \varepsilon_{T'} + \varepsilon_\lambda] \qquad (12)$$

în care:

$\varepsilon_{T'}$ se referă la eroarea relativă medie a diferenței $(T_{cr}—T_f)$.

Considerînd pentru $\lg\alpha$ o valoare medie de 1,22 și aplicînd considerațiile expuse referitoare la valoarea medie a raportului T_f/T_{cr}, se obține valoarea de 0,06 unități logaritmice ca eroare probabilă absolută cu care se determină volatilitatea relativă ideală a componenților din tabela 2.

Volatilitatea relativă ideală la compoziții extreme α^A_{id} și α^B_{id} ce corespunde la 100% și, respectiv, 0% component volatil a fost calculată cu ajutorul relațiilor:

$$\lg \alpha^A_{id} = \frac{0{,}434\ \lambda_{f,B}}{R\,(T_{crB} - T_B)^{0,38}} \int_{T_A}^{T_B} \frac{(T_{crB} - T)^{0,38}}{T^2}\, dT \qquad (13a)$$

$$\lg \alpha^B_{id} = \frac{0434\ \lambda_{fA}}{R\,(T_{crA} - T_A)^{0,38}} \int_{T_A}^{T_B} \frac{(T_{crA} - T)^{0,38}}{T^2}\, dT \qquad (13b)$$

Integrarea a fost efectuată numeric, cu pas 2,5° al temperaturii, iar rezultatele sînt prezentate în tabela 6.

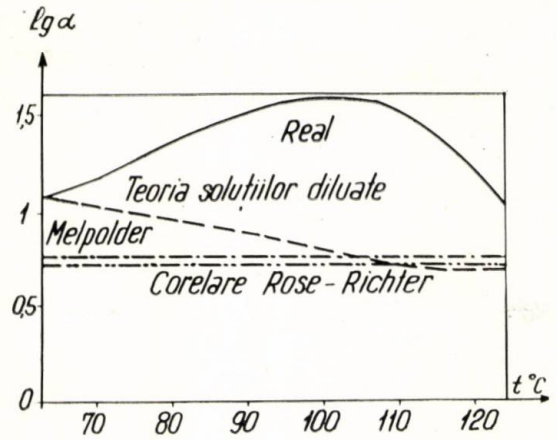


Fig. 1. Variația volatilității relative cu temperatura la amestecuri metanol-metilglicol.

Din datele prezentate în tabela 6 se observă că raportul $\lg \frac{\alpha}{\alpha_{id}}$, care reflectă abaterea de la idealitate, depășește valoarea de 0,06 unități logaritmice admisă ca eroare probabilă absolută pentru determinarea volatilității relative ideale.

Deși prin intermediul teoriei termodinamice a soluțiilor diluate corelarea dintre datele calculate și cele experimentale s-a ameliorat, totuși, rezultatele nu pot fi acceptate ca satisfăcătoare, deoarece pe această cale nu se explică variația volatilității sistemelor cu temperatura. Abaterile de la idealitate sînt relativ mici pentru concentrații mari ale componentului volatil, dar sînt mari în cazul concentrațiilor superioare în component greu, după cum rezultă din figura 1.

Aceste abateri pot fi explicate calitativ prin variația numărului de legături O — H... O cu concentrația componenților din sistem. Existența în concentrații accentuate a alcoolilor în sistem, va determina creșterea sau apariția unui număr mare de legături între atomii de hidrogen din oxidril și atomii de oxigen din eteri, ceea ce este echivalent cu scăderea volatilității componenților grei și mărirea volatilității relative la concentrații mici cu component greu.

La concentrații mici de component volatil numărul legăturilor de hidrogen scade atît din cauza concentrației mici în alcooli, cît și datorită tendinței reduse a eterilor de a forma legături de hidrogen cu alcooli.

Prin combinația relațiilor (1), (2) și (3) se poate stabili o relație de dependență între volatilitate și temperatura soluțiilor studiate:

$$\lg \alpha_{id\,(T)} =$$

$$\frac{0{,}434}{R}\left[\frac{\lambda_{f,A}}{(T_{cr,\,A}-T_A)^{0{,}38}}\int_{T_A}^{T}\frac{(T_{cr,\,A}-\theta)^{0{,}38}}{\theta^2}\,d\theta + \right.$$

$$\left. + \frac{\lambda_{fB}}{(T_{cr,\,B}-T_B)^{0{,}38}}\cdot\int_{T}^{T_B}\frac{(T_{cr,\,B}-\theta)^{0{,}38}}{\theta^2}\,d\theta\right] \quad (14)$$

unde:

θ este o variabilă de integrare și are semnificația temperaturii curente.

Datele obținute pentru sistemul 1 au permis să se aprecieze faptul că α_{id} este o funcție care scade monoton cu temperatura. Aceasta este în contradicție cu datele experimentale care prezintă maxime ale volatilității relative în funcție de temperatură, așa cum se poate observa și din datele prezentate în figura 2.

Variația volatilității cu temperatura pe curba de distilare poate fi interpretată, însă, ca o consecință a schimbării raportului între constituenți în faza lichidă de-a lungul curbei de distilare. Abaterile de la idealitate sînt în toate cazurile pozitive și prezintă maxime clare la concentrații diferite, ceea ce nu permite ca aceste soluții să fie considerate strict regulare. În acest caz, proporționalitatea entalpiei libere de exces cu produsul fracțiilor molare duce la abateri ale volatilității de la idealitate, care se comportă antisimetric față de compoziția medie $X_A = 1/2$.

Corelarea volatilității cu compoziția soluțiilor în care componenții sînt caracterizați nu numai prin fracțiile molare, ci și prin anumite constante care nu depind de temperatură, presiune, concentrație, ci numai de natura constituenților, s-a încercat, între altele, și cu ajutorul relației:

$$\alpha = \frac{C_{AB}\,X_A + X_B}{C_{BA}\,X_B + X_A}$$

în care C_{AB} și C_{BA} reprezintă constante caracteristice pentru cei doi componenți [18].

Relația poate fi transpusă în forma:

$$\alpha - \frac{X_B}{X_A} = C_{AB} - C_{BA}\;\alpha\;\frac{X_B}{X_A}$$

care arată o dependență liniară între mărimile $\left(\alpha - \frac{X_B}{X_A}\right)$ și $\left(\alpha\,\frac{X_B}{X_A}\right)$.

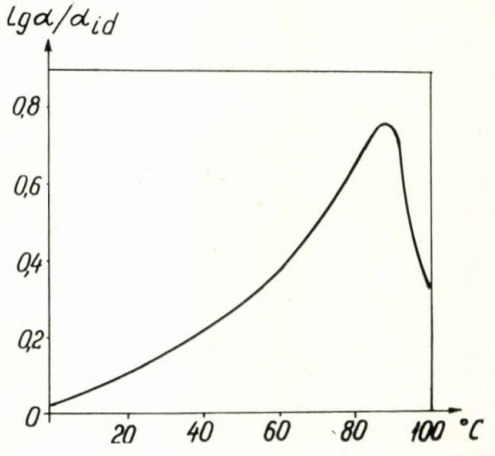


Fig. 2. Abaterea de la idealitate în funcție de concentrație a volatilității relative în sistemul metanol-metilglicol.

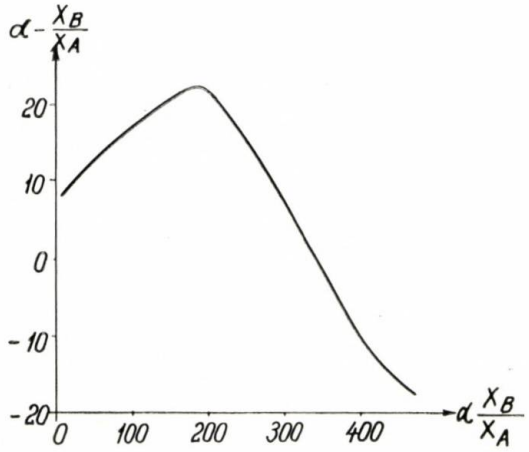


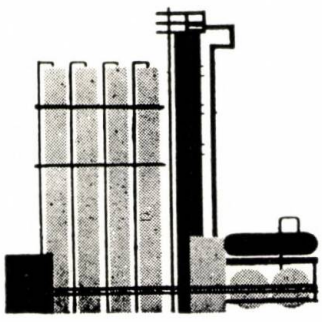
Fig. 3. Corelarea volatilității relative cu compoziția fazei lichide. Amestec metanol-metilglicol.

Aplicarea acestei relații la sistemul 1 arată, așa cum se poate constata din figura 3, o dependență puternic neliniară și, deci, este imposibil să se poată determina pe această cale valori numerice pentru termenii C_{AB} și C_{BA}.

În concluzie, s-au pus în evidență abateri pozitive ale volatilității relative de la idealitate pentru componenții ușori, abateri negative pentru volatilitatea componentului greu, precum și exaltări ale abaterilor la compoziții diferite de valorile medii. Existența unor valori maxime ale volatilității relative în funcție de temperatură demonstrează prezența unor interacțiuni puternice în raport cu soluțiile regulare precum și existența unui efect entropic de dizolvare foarte important la formarea acestor soluții.

Bibliografie

1. Ioniță, Gh., Daneș, F. Landauer, O. și Părăușanu, V. Rev. chim. nr. 6, 1974 p.
2. Rose, E. Ind. Eng. Chem. **33**, 1941, p. 569.
3. Richter, H. Öl u. Kohle **40**, 1944, p. 282.
4. Melpolder, F. W. și Headington, C. E. Ind. Eng. Chem. **39**, 1947, p. 763.
5. Prigogine, I. și Defay, R. „Chemische Thermodynamik", Dtsch. V. F. Grundstoffind., Leipzig 1962.
6. Watson, K. M. Ind. Eng. Chem. **35**, 1943, p. 398.
7. Bretsznajder, S. „Proprietățile gazelor și lichidelor". (rus), Himiya, Moskva, 1966.
8. * * * „Manualul inginerului chimist" **II**, Ed. tehnică, București 1952.
9. Riedel, L. Chem. Ing. Tehn. **24**, 1952, p. 353.
10. Herzog, R. Ind. Eng. Chem. **36**, 1944, p. 997.
11. Qvale, O. R. Chem. Rev. **53**, 1953, p. 439.
12. Meissner, H. P. Ind. Eng. Chem. **33**, 1941, p. 1440.
13. Giacolone, A. Gaz. Chim. Ital. **81**, 1951, p. 180.
14. Chu, P. L. Cin, S. S. J. Fiz. Him. (rus) **25**, 1951, p. 102.
15. Klein, V. A. Chem. Eng. Progr. **45**, 1944, p. 675.
16. Reid, R. C., și Sherwood, T. K., The properties of Gases and Liquides „Me Graw-Hill. New York, 1958.
17. * * * Berechnung thermodynamischen Stoffwerke von Gasen und Flüssigkeitin" Dtsch V. f. Grundstoffind Leipzig, 1966.
18. Spinner, I. H., și Graydon, W. F. Ind. Chem. Eng. **48**, 1956, p. 147.



Cornelia Leonte, Livia Ifrim, Gh. Mihăilă, I. Nițu și St. Ritter.

Cercetarea procesului de descompunere termică a carbonatului de calciu precipitat, rezultat în procesul de caustificare

Procesul de descompunere a carbonatului de calciu sub forma pietrei de var a fost de mult timp cercetat, atît sub aspectul echilibrului, cît și sub unele aspecte cinetice [1, 2, 3]. În ultimul timp, în literatura de specialitate au apărut încercări de modelare a procesului și de descriere matematică în forma specifică unor anumite tipuri de reactoare [4, 5, 6].

În monografiile referitoare la var, procesul de descompunere termică a carbonatului de calciu precipitat, rezultat ca deșeu în unele procese industriale, este doar menționat [7]. Or, în conjunctura actuală, dezvoltarea în continuare a industriei de sodă caustică chimică și, mai ales, a industriei îngrășămintelor complexe [8] determină apariția cantităților mari de carbonat de calciu, care în prezent se depozitează pe halde. Această situație duce atît la scoaterea din circuitul industrial a unei cantități mari de oxid de calciu și, fapt mult mai grav, la scoaterea din circuitul agricol a unor mari suprafețe de teren, cît și la poluarea mediului. Datorită acestor condiții, apare ca necesară și deosebit de actuală valorificarea, sub diverse forme posibile, a carbonatului de calciu precipitat.

În acest cadru, utilizarea carbonatului de calciu precipitat pentru obținerea varului impune cercetarea procesului de descompunere termică, astfel încît să se poată stabili cele mai eficiente condiții de prelucrare a cantităților mari de carbonat de calciu care rezultă.

În această lucrare se cercetează unele aspecte ale procesului de descompunere termică a carbonatului de calciu precipitat care rezultă în procesul de caustificare al unei întreprinderi de produse sodice, în scopul stabilirii condițiilor de valorificare a acestuia în înseși întreprinderile de produse sodice pentru realizarea procesului de caustificare și de descompunere a clorurii de amoniu.

1. Teoria procesului

Procesul de descompunere termică a carbonatului de calciu face parte din procesele tip adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni [9]. În condițiile realizate în reactorul industrial rotativ, cînd încălzirea se obține cu ajutorul gazelor arse, ecuația caracteristică a procesului are forma redată în relația (1):

$$[CaCO_3 + A''_p]_s + [Ag'']_g \rightarrow [CO_2 + Ag'']_g + [CaO + A''_p]_s \quad (1)$$

Structura proceselor de transfer și de transformare de masă este redată în figura 1, iar structura atașată a procesului termic este redată în figura 2.

Cercetări deja efectuate [3, 6, 9] au arătat că viteza procesului de transfer de căldură către suprafața de reacție reprezintă componenta dominantă a vitezei globale a procesului și că, deci, procesul poate fi descris după un model termic. Vitezele acestui proces elementar, ca de altfel și vitezele referitoare la masă, depind de modelul hidrodinamic de contact între carbonatul de calciu precipitat și gazele arse. Pentru descrierea matematică a procesului se pot utiliza modelul matematic al granulei și, respectiv, modelul de deplasare specific reactorului orizontal rotativ. În cercetarea experimentală, apar, însă, dificultăți datorită dimensiunilor mici ale fazei solide și complexității modelului de contact, greu de realizat sub forma unui aparat de laborator.

2. Cercetarea experimentală

În vederea stabilirii condițiilor de experimentare și de descriere cantitativă a procesului, s-a efectuat caracterizarea chimică și tehnologică a fazei solide inițiale. Astfel, la analiza chimică a unei probe colectate așa încît să poată fi reprezentativă pentru calitatea acesteia, valoarea conținutului în apă a fost de 35,6% apă. Compoziția chimică raportată la substanța uscată este redată în tabela 1.

Deoarece în proba considerată conținutul în $CaCO_3$ a fost de numai 93,1%, valoarea a fost verificată pe alte probe, la intervale mari de timp. Pentru toate probele, conținutul în $CaCO_3$, a variat între 93 și 95%, iar conținutul în $MgCO_3$ între 1,8 și 2%.

Analiza datelor de control pe perioade mari de timp arată că, în condiții de funcționare normală a instalației de caustificare, conținutul în alcali totali nu atinge 0,5%, în timp ce rapoartele masice ale principalilor componenți au valorile:

$CaCO_3/MgCO_3$	37 — 47;
$CaCO_3/CaO$	70 — 80;
CaO_T/SiO_2	92 — 95.

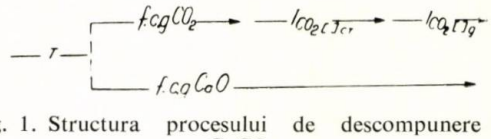


Fig. 1. Structura procesului de descompunere a $CaCO_3$.

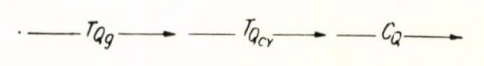


Fig. 2. Structura procesului termic la descompunerea $CaCO_3$.

Tabela 1

$CaCO_3$, %	93,1
NaOH, %	0,311
Na_2CO_3, %	0,075
CaO activ, %	1,26
$MgCO_3$, %	2,5
SiO_2, %	0,98
R_2O_3, %	1,54
$CaSO_4$, %	0,12
Ins. în HCl, %	0,114

Această situaţie arată că precipitatul de carbonat de calciu rezultat la caustificare are o compoziţie chimică apropiată, uneori chiar calitativ inferioară pietrei de var utilizate în industria sodei. Colectarea unor impurităţi în precipitatul de $CaCO_3$ este atestată şi de faptul că, în urma realizării procesului de descompunere a NH_4Cl cu var provenit din $CaCO_3$ precipitat, în faza finală rămîne o cantitate însemnată de reziduu insolubil. Această situaţie aduce evident unele complicaţii la utilizarea ciclică a varului pentru procesul de caustificare.

În vederea obţinerii unor caracteristici tehnologice, în proba uscată s-au determinat distribuţia mărimii granulelor, unghiul de taluz natural şi densitatea în vrac. Rezultatele distribuţiei mărimii granulelor sînt prezentate în tabela 2 şi, sub forma curbei granulometrice simple, în figura 3.

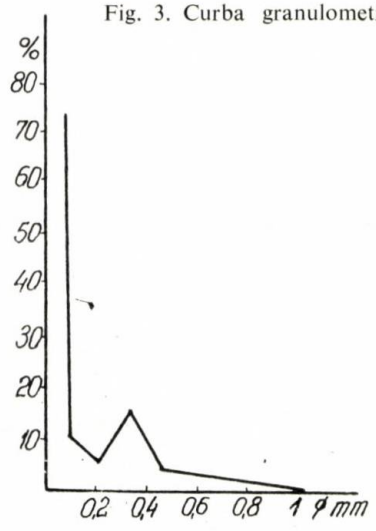
Din tabelă şi diagramă, se constată că cea mai mare parte a materialului (aproximativ 73%) se găseşte sub forma granulelor cu dimensiuni mai mici decît 0,10 mm.

Tabela 2

$d < 0{,}08$ mm	— 63,5%
$0{,}08 < d < 0{,}10$ mm	— 9,2%
$0{,}10 < d < 0{,}20$ mm	— 6,1%
$0{,}20 < d < 0{,}50$ mm	— 18,9%
$d > 0{,}50$ mm	— 2,1%

Examinînd fiecare fracţiune cu ochiul liber şi la microscop, în unele probe s-a observat în fracţiunile mari prezenţa $CaCO_3$ nears. Unghiul de taluz natural

Fig. 3. Curba granulometrică simplă.



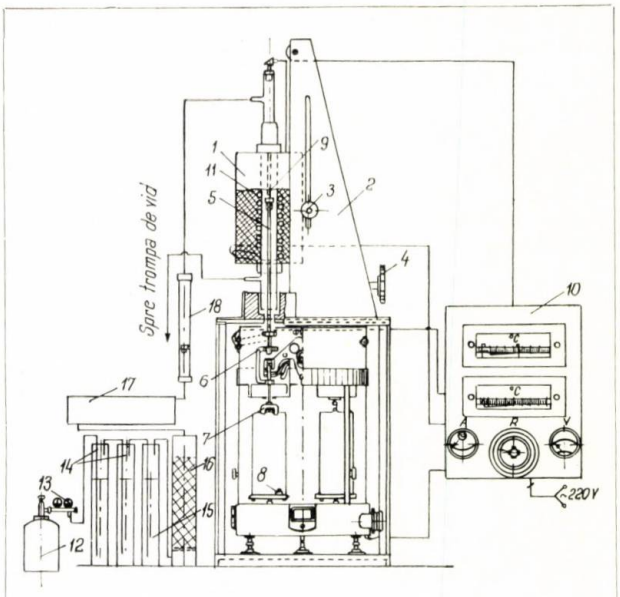


Fig. 4. Schema balanţei termogravimetrice.

este de 36—38°, iar densitatea în vrac este de 640 kg/m³.

Este evident faptul că precipitalul de carbonat de calciu va putea fi prelucrat prin descompunere termică în reactoare rotative orizontale sau în reactoare în strat fluidizat, echipate special, ţinînd seamă de caracteristicile materialului.

În continuare s-a cercetat viteza de descompunere a carbonatului de calciu în funcţie de temperatură şi de natura mediului. Dimensiunile foarte mici ale granulelor nu au permis realizarea procesului, într-un strat subţire, apropiat de cel monogranular, fapt pentru care procesul s-a cercetat cu ajutorul unei balanţe termogravimetrice (fig. 4), în care se realizează o viteză de încălzire constantă (10].

În scopul descompunerii, precipitatul a fost uscat la 105°C şi apoi cernut prin sita de 0,08 mm. În cercetare s-a preluat fracţiunea cu $d<0{,}08$ mm, întotdeauna în cantitate de 0,5 g, astfel încît în dispozitivul balanţei înălţimea stratului a fost continuu aceeaşi. Datele experimentale directe s-au prelucrat sub forma diagramelor grad de transformare a $CaCO_3$ — timp ($\eta_{CaCO_3} - \tau$).

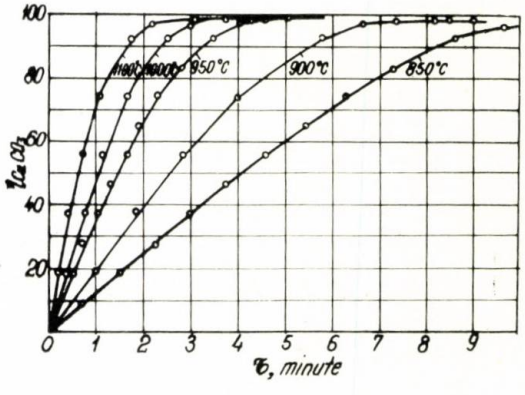


Fig. 5. Curbe cinetice de descompunere.

Astfel, în figura 5 este redată variația gradului de transformare ca $CaCO_3$ în timp, pentru temperaturile de 850, 900, 950, 1000 și 1100°C, la trecerea peste suprafața masei de reacție a unui curent de aer cu debitul de 10 l/h. Din figură se constată că descompunerea carbonatului de calciu la concentrația bioxidului de carbon dată de raportul realizat al fazelor are loc chiar la temperatura de 850°C, însă cu o viteză foarte mică. Viteza de descompunere crește în măsură însemnată la creșterea temperaturii. Astfel, gradul de transformare de 0,95 se realizează în 6,3 min la temperatura de 900°C și în numai 2 min la temperatura de 1100°C. În același timp, se remarcă că la valori ale gradului de transformare mai mari de 0,97 — 0,98% creșterea acestuia în timp este extrem de lentă. Datele obținute arată că și în cazul utilizării carbonatului de calciu precipitat temperaturile eficient utilizate se vor afla la partea superioară a intervalului. Mai important este faptul că și în această situație, pentru a nu se obține var supraars, în reactorul industrial trebuie să se realizeze grade de transformare a $CaCO_3$ puțin mai mici decît unitatea.

În vederea stabilirii influenței mediului în care se realizează descompunerea, s-au realizat comparativ, pentru aceleași temperaturi, descompunerea precipitatului la trecerea aerului și în absența acestuia. În figura 6 sînt prezentate diagramele obținute pentru temperaturile de 800, 900 și 1000°C. Din figură se constată că trecerea aerului peste suprafața masei de reacție are importanță la temperatura de 900°C, ducînd la creșterea vitezei globale a procesului. Pe măsură ce temperatura crește, această influență se diminuează, anulîndu-se la temperatura de 1100°C, cînd cele două curbe se suprapun.

În continuare, pentru temperaturile care puteau fi luate în considerație, respectiv 900, 1 000 și 1 100°C, s-a efectuat descompunerea precipitatului sub forma stratului fix, cu o grosime constantă, la diferite durate de calcinare. În varul astfel obținut, s-a determinat activitatea față de carbonatul de sodiu (% $CaO_{Na_2CO_3}$) și față de clorura de amoniu (% CaO_{NH_4Cl}). Datele obținute s-au generalizat sub forma diagramelor conținut în oxid de calciu activ în funcție de durată, pentru anumite temperaturi.

Astfel, în figura 7 este prezentată variația conținutului în oxid de calciu activ față de carbonatul de sodiu, la diferite temperaturi și durate de calcinare. Din figură, se constată că, la creșterea duratei de calcinare, pentru fiecare temperatură, conținutul în oxid de calciu activ trece printr-un maxim. În intervalul de temperaturi cercetat, conținutul maxim de oxid de calciu activ față de carbonatul de sodiu se obține la temperatura de 1100°C, pentru o durată de calcinare de aproximativ 2 ore, și are valori cuprinse între 80 și 82%.

În figura 8, este redată, pentru aceleași temperaturi și durate de calcinare, activitatea varului față de clorura de amoniu. Din figură se constată că activitatea față de clorura de amoniu este mai puțin influențată de temperatura și durata de calcinare, valoarea maximă situîndu-se în aceeași zonă. Valorile obținute pentru temperatura de calcinare de 1100°C și durata de calcinare de două ore sînt cuprinse între 90 și 92%. Important este, însă, faptul că activitatea față de

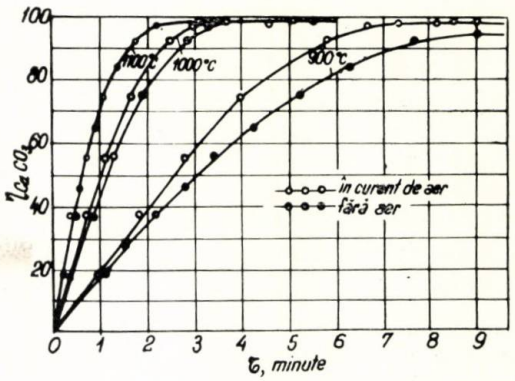


Fig. 6. Curbe cinetice comparative.

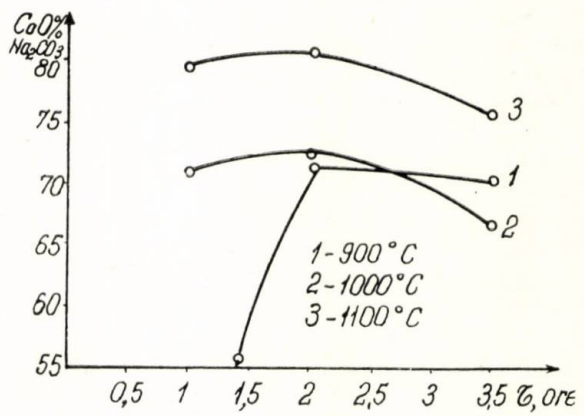


Fig. 7. Activitatea varului față de carbonatul de sodiu.

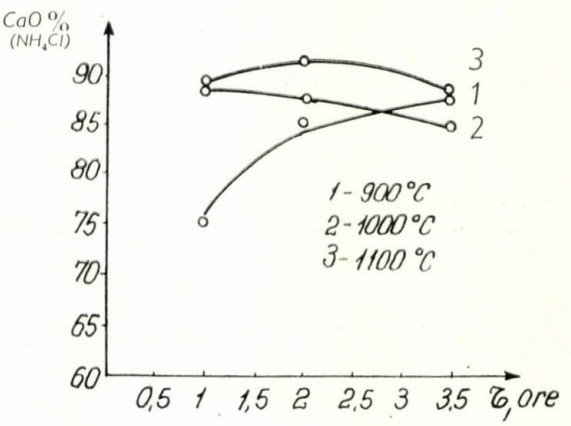


Fig. 8. Activitatea varului față de clorura de amoniu.

clorura de amoniu rămîne constant mai mare, decît față de carbonatul de sodiu, conținutul în oxid de calciu activ, față de clorura de amoniu, fiind foarte apropiat de conținutul de oxid de calciu total din var. Aceasta arată posibilitatea utilizării în bune condiții a varului rezultat prin descompunerea termică a carbonatului de calciu precipitat pentru realizarea procesului de descompunere a clorurii de amoniu.

3. Concluzii

1. S-a cercetat procesul de descompunere termică a $CaCO_3$ precipitat provenit din instalația de causti-

ficare, pentru stabilirea condiţiilor de obţinere a varului cu activitate maximă faţă de carbonatul de sodiu şi faţă de clorura de amoniu.

2. În acest scop, în primul rînd, s-a efectuat caracterizarea chimică şi tehnologică a fazei solide, apoi s-au trasat curbele cinetice urmărindu-se dependenţa vitezei procesului de temperatură şi de natura fazei gazoase.

3. S-a determinat activitatea varului faţă de carbonatul de sodiu şi clorura de amoniu pentru diferite temperaturi şi durate de calcinare, stabilindu-se că valoarea maximă a activităţii se situează la temperatura de 1100°C şi durata de aproximativ două ore. În acelaşi timp s-a observat că activitatea faţă de clorura de amoniu este continuu mai mare decît faţă de carbonatul de sodiu.

Primele rezultate obţinute privind cercetarea procesului de descompunere termică a carbonatului de calciu precipitat, arată posibilitatea realizării procesului şi a utilizării varului rezultat în întreprinderile de produse sodice, în special pentru descompunerea clorurii de amoniu. Desigur, datorită complexităţii modelului de contact, cît şi faptului că procesul este descris de un model termic, datele de proiectare se vor putea obţine prin cercetarea experimentală într-o instalaţie pilot.

Bibliografie

1. Rostovţev, S. T. Teoria proceselor metalurgice. Ed. tehnică, Bucureşti, 1959.
2. Furnas, C. C. Ind. Eng. Chem. nr. 5, 1931, p. 534.
3. Wührer, J. Chem. Ing. Techn. nr. 1, 1958, p. 19.
4. Hills, A. W. D. Chemical Eng. Science, 23, 1968, p. 297.
5. Rosa, J. Zement-Kalk-Gips, nr. 8, 1970, p. 368.
6. Dementiev, V. M., şi Nehlebaev, I. P. Him. Prom. nr. 11, 1961, p. 34 (776).
7. Baynton, R. S. Chemistry and Technologie of Lime and Limestone Interscience Publication, London, 1967.
8. * * * Prognoza industriei chimice pe plan mondial, I şi II Institutul Central de cercetări chimice, C.D.I.C.P., Bucureşti, 1971.
9. Calistru, C., şi Leonte, C. Tehnologia substanţelor anorganice. Ed. didactică şi pedagogică Bucureşti, 1972.
10. C. Calistru, Gh. Mihăilă Analele ştiinţifice ale Universităţii „Al. I. Cuza" din Iaşi, XVIII, fs. 1, 1972. p. 97.

A IV-a conferinţă republicană de chimie fizică generală şi aplicată

Între 2 şi 5 septembrie 1974 a avut loc la Bucureşti cea de-a IV-a Conferinţă Republicană de Chimie Fizică Generală şi Aplicată, organizată de Centrul de chimie fizică al Ministerului Educaţiei şi Învăţămîntului în colaborare cu catedrele de Chimie fizică ale Universităţii din Bucureşti. Urmînd celorlalte manifestări ştiinţifice similare cu o periodicitate de 2 ani, această conferinţă a fost dedicată celui de-al XI-lea Congres al Partidului Comunist Român.

La lucrările Conferinţei au participat 470 de persoane dintre care 41 străini din: Australia, Bulgaria, Cehoslovacia, R.D.G. R.F.G. Iran, Italia, Iugoslavia, Liban, Polonia, S.U.A., Ungaria şi U.R.S.S. Participanţii români, cadre universitare, cercetători din institute departamentale, ingineri chimişti, fizicieni şi chimişti din laboratoarele diferitelor întreprinderi au prezentat 415 lucrări; de menţionat că în raport cu conferinţa anterioară, participarea specialiştilor din ţara noastră şi numărul comunicărilor acestora (370 persoane şi 311 comunicări în 1972) au cunoscut o creştere substanţială.

Tematica în care s-au înscris lucrările ştiinţifice cuprinse în programul Conferinţei corespunde atît stadiului actual al dezvoltării şi diversificării chimiei fizice, cît şi multiplelor şi variatelor sale aplicaţii în industrie, agricultură, apărarea sănătăţii etc.

Cele 430 de lucrări cuprinse în program au fost prezentate în cadrul a 7 secţii reprezentînd direcţii importante ale chimiei fizice:

Secţia I — Chimie cuantică; teoria legăturii chimice; structura moleculară; reactivitate.

Secţia II — Stări de agregare; fenomene de transport; coloizi: cinetica chimică; fotochimie şi radiochimie.

Secţia III — Chemosorbţie; cataliză omogenă şi eterogenă; reacţii catalitice.

Secţia IV — Termodinamică chimică; termochimie; termodinamică statistică; termodinamica proceselor metalurgice; termodinamica proceselor ireversibile.

Secţia V — Electrochimie; soluţii de electroliţi, lichide ionice (săruri topite); procese de electrod; electrometalurgie; coroziune şi protecţia contra coroziunii.

Secţia VI — Inginerie chimică; transferul de masă şi căldură; efectul fenomenelor de suprafaţă; cinetica proceselor unitare; modelarea, optimizarea şi automatizarea proceselor în industria chimică.

Secţia VII — Analiză fizico-chimică; automatizarea analizei şi controlului fizico-chimic.

Lucrările celei de a IV-a Conferinţe Republicane de Chimie Fizică Generală şi Aplicată au constituit o cuprinzătoare trecere în revistă a preocupărilor de chimie fizică atît în cercetarea fundamentală cît şi aplicativă din România şi unele ţări străine. Şedinţele de comunicări au oferit un cadru potrivit pentru informarea specialiştilor, pentru schimbul de opinii şi de experienţă, au dat loc la discuţii fructuoase şi expunerea de păreri contradictorii, au dus la sugestii interesante.

Experienţa celor 4 conferinţe cu acest profil organizate în ultimii 8 ani la noi în ţară au dovedit deosebita valoare şi utilitate a acestor manifestări ştiinţifice şi tot mai buna încadrare a cercetătorilor de chimie fizică în ansamblul cerinţelor economiei naţionale şi a tematicii domeniului pe plan mondial.

În încheierea lucrărilor, participanţii la conferinţă au adresat **Comitetului Central al Partidului, tovarăşului Nicolae Ceauşescu,** o telegramă prin care se angajează să contribuie, cu întreaga lor capacitate de muncă şi creaţie, la realizarea măreţelor sarcini ce se desprind din proiectul de Directive ale Congresului al XI-lea al P.C.R. şi din proiectul Programului Partidului Comunist Român de făurire a societăţii socialiste multilateral dezvoltate şi înaintare a României spre comunism. (Agerpres)

I. Grigoriu, I. Balasanian şi Floricica Matei

Modelarea procesului de prăjire a piritelor în strat fluidizat
I. Stabilirea modelelor macrocinetice

Prăjirea piritelor în strat fluidizat este un proces deosebit de folosit la ora actuală, datorită marilor avantaje pe care le prezintă.

Deşi acest procedeu este folosit aproape în exclusivitate, la ora actuală, pentru prăjirea minereurilor sulfuroase, datele existente în literatură referitoare la mecanismul macrocinetic sînt puţine [1—8] şi adesea contradictorii.

Datorită acestui fapt, cît şi datorită importanţei pe care o prezintă procesul de prăjire a piritelor în strat fluidizat pentru practica industrială, ne-am propus stabilirea mecanismelor macrocinetice ale procesului şi modelarea matematică a acestuia.

Pentru stabilirea condiţiilor în care procesul de prăjire oxidantă a piritelor în strat fluidizat se desfăşoară după un anumit model macrocinetic, s-a cercetat experimental influenţa principalilor parametri asupra vitezei procesului global: temperatura, viteza de fluidizare şi dimensiunile iniţiale ale particulelor de pirită.

Metoda cercetării experimentale

Pentru cercetarea macrocineticii procesului de prăjire oxidată a piritelor în strat fluidizat, s-au făcut mai întîi cercetări referitoare la hidrodinamica stratului fluidizat, în condiţiile fluidizării piritei şi a cenuşelor de pirită. Rezultatele obţinute, referitoare la valorile vitezei minime de fluidizare vitezei de fluidizare şi vitezei terminale au fost publicate în literatura de specialitate [9]. Experimentările s-au efectuat într-un reactor în strat fluidizat fără antrenarea particulelor solide. Aceasta s-a realizat prin alegerea vitezei de fluidizare mai mică decît viteza terminală a particulelor. În speţă, s-a lucrat cu o viteză de fluidizare cuprinsă între $5 \div 10$ Umf, iar pentru granulaţia $dp = 0{,}565$ mm, viteza de fluidizare fiind de $2 \div 3$ Umf.

Instalaţia experimentală folosită este prezentată în figura 1.

Aerul furnizat de ventilatorul *2* este trecut printr-un uscător cu silicagel şi var sodat *3* pentru îndepărtarea umidităţii şi CO_2, apoi, prin rotametrul *4* cu ajutorul căruia se măsoară debitul şi, respectiv, viteza de fluidizare. Gazele de prăjire ies din reactor pe la partea superioară, trec prin ciclonul *8* pentru separarea cenuşii antrenate. Întrucît s-a lucrat în condiţii în care $Uf < Ut$, practic, antrenarea cenuşii nu a avut loc. În continuare, gazele de ardere trec printr-un alt rotametru, pentru verificarea constanţei debitului, apoi, prin robinetul cu trei căi *9*, sînt dirijate în vasele de absorbţie *10*. Alimentarea rezistenţei de încălzire a cuptorului electric tubular *11* s-a făcut printr-un transformator şi milivoltmetru termoregulator *7*. Căderea de presiune prin instalaţie s-a măsurat cu manometrul *5*. Întrucît transferul de căldură între diverse puncte ale stratului are o viteză foarte mare, practic, temperatura măsurată este temperatura tuturor zonelor din stratul fluidizat. Pentru fiecare determinare s-a făcut bilanţul sulfului util, prin determinarea sulfului rămas în cenuşă.

Cercetarea experimentală s-a făcut în condiţii hidrodinamice ce permit obţinerea unui strat fluidizat de bună calitate, condiţii ce au fost stabilite prin cercetarea hidrodinamicii stratului fluidizat cenuşă de pirită—aer [9].

Granulaţia iniţială a piritei a fost de: $dp = 0{,}095$, $dp = 0{,}2575$ şi $dp = 0{,}565$ mm. Temperaturile de lucru au fost 600, 700, 800 şi 900°C, iar vitezele de fluidizare $Uf = 0{,}22$ m/s şi $Uf = 0{,}55$ m/s. Gradul de transformare a sulfului util s-a determinat prin dozarea sulfului util, transformat în SO_2. Cantitatea de SO_2 formată în timp s-a determinat prin absorbţia gazelor în vase de absorbţie, ce conţin un număr măsurat de mililitri de NaOH N/10 şi H_2O_2 3%.

S-a cercetat influenţa temperaturii, a vitezei de fluidizare şi a granulaţiei iniţiale a piritei asupra vitezei procesului de prăjire. Curbele cinetice experimentale ce redau aceste influenţe sînt prezentate în figurile 2, 3 şi 4.

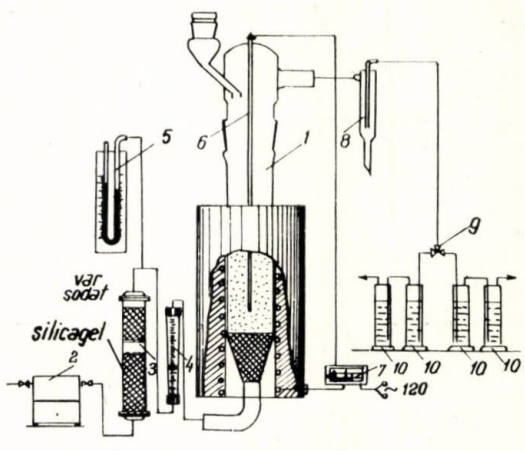


Fig. 1. Instalaţia experimentală.

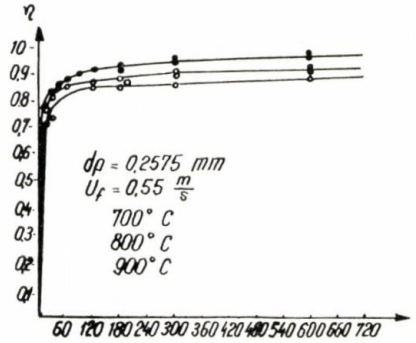


Fig. 2. Variația gradului de transformare a sulfului util, funcție de timp și temperatură în strat fluidizat. $dp = 0{,}2575$ mm, $Uf = 0{,}55$ m/s.

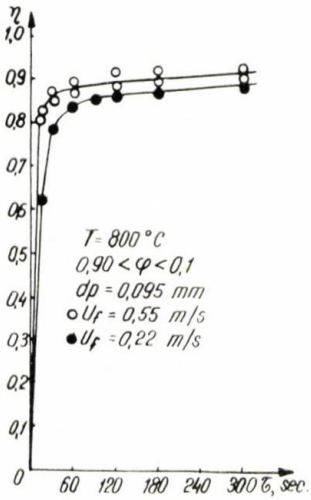


Fig. 3. Variația gradului de transformare a sulfului util, funcție de timp și viteza de fluidizare, $T = 800$°C, $dp = 0{,}095$ mm

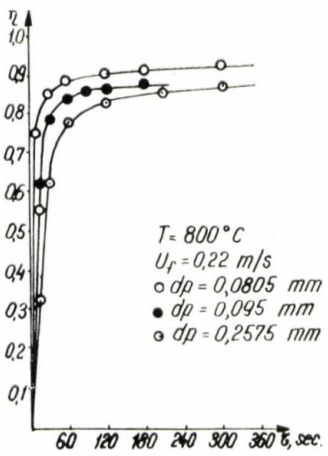


Fig. 4. a. Variația gradului de transformare a sulfului util, funcție de timp și granulație.

Interpretarea rezultatelor experimentale

Datele experimentale, obținute după metoda de mai sus au fost interpretate prin studiul influenței specifice a unuia din principalii parametri asupra vitezei globale a procesului și prin metodele diferențială și integrală. Analiza curbelor cinetice care redau influența diverșilor factori asupra vitezei procesului de prăjire în strat fluidizat nu duce la concluzii certe asupra mecanismului procesului, aceasta datorită faptului că toți parametrii *(T, Uf, dp)* cercetați influențează aproximativ în aceeași măsură viteza procesului.

Pentru stabilirea influenței specifice a temperaturii s-a construit diagrama lg. $1/\tau$—$1/T°K$, prezentată în figura 5. Analiza diagramei prezentate în figura 5 evidențiază faptul că în intervalul de temperatură 700—900°C, pentru toate gradele de transformare, dependența lg $1/\tau - 1/T°K$ este reprezentată prin drepte. Din pantele dreptelor s-au calculat valorile energiei aparente de activare, valori ce sînt independente de temperatură, dar sînt funcție de gradul de transformare. Se observă de asemenea, că la grade de transformare mai mici de 0,90, valorile energiei aparente de activare sînt apropiate de valoarea 10 000 cal/mol, ce delimitează trecerea de la modelele macrocinetice de transfer la modele macrocinetice de transformare [10]. La grade de transformare mai mari de 0,90, valoarea energiei aparente de activare este de 24 800 cal/mol, ceea ce ar arăta că procesul se desfășoară după un model macrocinetic de transfomare.

Pentru a stabili cu certitudine mecanismul procesului de prăjire oxidantă a piritelor în strat fluidizat, se folosesc, pentru interpretarea datelor experimentale, metodele diferențială și integrală. În acest sens, s-a făcut descrierea matematică a procesului folosind modelul granulei cu miez nereacționat și bilanțul FeS_2 în granulă [11]. Pentru descrierea matematică a procesului de prăjire în strat fluidizat, s-a folosit modelul granulei cu miez nereacționat, întrucît un element macrostructural pirită-aer în condițiile stratului fluidizat se comportă în concordanță cu acest model. Metoda de stabilire a modelelor matematice pentru modelele macrocinetice posibile a fost dată în literatura de specialitate [11], iar ecuațiile obținute sînt prezentate în tabelele 1.a. și 1.b.

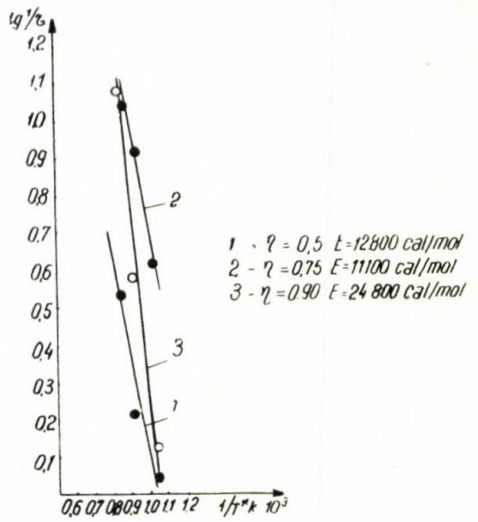


Fig. 5. Diagrama lg. $1/\tau - 1/T°K$; $dp = 0{,}2575$ mm; $Uf = 0{,}55$ m/s.

Tabela 1. a.

ECUAȚIILE DIFERENȚIALE ALE MODELELOR MATEMATICE

Modelul macrocinetic	Ecuația diferențială a modelului matematic
1. Transferul $O_2(SO_2)$ prin faza gazoasă	
a) $C_{O_2} = (C_{O_2})_{mediu} = \text{constant}$	$\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{12}{11} \cdot \frac{K_{tr}^g (C_{O_2})_m}{\rho_{FeS_2}^x R}$
b) $C_{O_2} \neq \text{constant}$	$\rho_{FeS_2}^x R \frac{d\eta}{C_{O_2} - \frac{11}{4} \frac{n_{FeS_2}^0}{V_{gaze}} \eta} = \frac{12}{11} K_{tr}^g \, d\tau$
2. Transferul $O_2(SO_2)$ prin crusta de oxizi	
a) $\Delta C_{O_2} = \text{constant}$	$\frac{d\eta}{d\tau}\left[\frac{1}{(1-\eta)^{1/3}} - 1\right] = \frac{12}{11} \frac{D_{O_2}^x \Delta C_{O_2}}{\rho_{FeS_2}^x R^2}$
b) $\Delta C_{O_2} \neq \text{constant}$	$\frac{d\eta}{d\tau}\left[\frac{1}{(1-\eta)^{1/3}}\right] = \frac{3 D_{O_2}^x n_{FeS_2}^0}{\rho_{FeS_2}^x R^2 V_{gaze}} (\eta^e - \eta)$
3. Proces de transformare (Reacție chimică adsorbția O_2, desorbția SO_2, formare și creștere de germeni)	
a) $(-r_{FeS_2}) = \text{constant}$	$\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{3(-r_{FeS_2})}{\rho_{FeS_2}^x R} (1-\eta)^{2/3}$
b) $(-r_{FeS_2}) \neq \text{constant}$	$\frac{\rho_{FeS_2}^x R}{3(1-\eta)^{2/3}} \frac{d\eta}{d\tau} = \frac{4}{11} K_r C_{O_2}^m$
c) formare și creștere de germeni	$\frac{d\eta}{(1-\eta)\, d\tau} = K\tau^m$

Verificarea valabilității modelelor macrocinetice și matematice s-a făcut prin trasarea diagramelor corespunzătoare ecuațiilor diferențiale și integrale ale modelelor matematice prezentate în tabela 1.
S-au verificat numai ecuațiile *a*, întrucît s-a lucrat cu un exces mare de aer și, practic, C_{O_2} a fost păstrat constant în timpul desfășurării procesului.

În figurile 6.a.; 6.b. și 6.c. sînt trasate diagramele corespunzătoare, dependenței specifice metodei diferențiale pentru modelul macrocinetic transferul O_2 prin faza gazoasă. Analiza diagramelor indică o bună verificare a modelului diferențial pentru $\eta = 0{,}0 \div 0{,}75$, pentru toate condițiile de experimentare.

Dependența specifică metodei integrale pentru modelul macrocinetic transferul O_2 prin faza gazoasă este $\eta = K\tau$ (conform ecuației (3) din tabela 1); respectiv în diagrama $\eta - \tau$, datele cinetice experimentale trebuie să se plaseze pe drepte. Analiza curbelor cinetice experimentale $\eta - \tau$, prezentate în figurile 2, 3 și 4, indică o bună verificare a modelului integral pentru $\eta = 0$ și $\eta = 0{,}70 - 0{,}75$, pentru toate condițiile de experimentare.

În figurile 7, 8 și 9 sînt trasate diagramele corespunzătoare dependenței specifice metodei diferențiale pentru modelul macrocinetic transferul O_2 prin crusta de oxizi.

Analiza diagramelor din figurile 8 și 9 indică o bună verificare a modelului diferențial pentru grade de transformare mai mari de 0,70 — 0,75, funcție de condițiile de experimentare.

În figurile 10, 11 și 12 sînt prezentate diagramele corespunzătoare dependenței specifice metodei integrale pentru modelul macrocinetic transferul O_2 prin crustă.

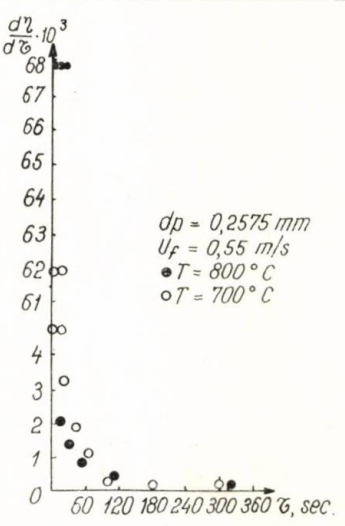


Fig. 6. a. Dependența $\frac{d\eta}{d\tau} - \tau$ pentru granulația $dp = 0{,}2575$ mm; $Uf = 0{,}55$ m/s.

Tabela 1. b.

ECUAȚIILE INTEGRALE ALE MODELELOR MATEMATICE

Modelul macrocinetic	Ecuația integrală a modelului matematic
1. Transferul $O_2(SO_2)$ prin faza gazoasă	
a) $C_{O_2} = (C_{O_2})_{mediu} = \text{constant}$	$\eta_i = \dfrac{12}{11} \dfrac{K_{ir}^g (C_{O_2}^g)_m}{\rho_{FeS_2}^x \cdot R} \tau$
b) $C_{O_2} \neq \text{constant}$	$\eta_i = \dfrac{\rho_{FeS_2}^x R}{3 K_{ir}^g} \left(\dfrac{V_g}{n_{FeS_2}^0}\right) \ln \dfrac{C_{O_2}^0 - \dfrac{11}{4} \dfrac{n_{FeS_2}^0}{V_{gaze}} \eta_i}{C_{O_2}^0}$
2. Transferul $O_2(SO_2)$ prin crusta de oxizi	
a) $\Delta C_{O_2} = \text{constant}$	$1 - 3(1 - \eta_i)^{2/3} + 2(1 - \eta_i) = \dfrac{24}{11} \dfrac{D_{O_2}^x \Delta C_{O_2} \tau}{\rho_{FeS_2}^x R^2}$
b) $\Delta C_{O_2} \neq \text{constant}$	$1/3 \dfrac{R}{B} \left[\int_0^{\eta_i} \dfrac{d\eta_i}{(1 - \eta_i)^{1/3} (\eta_i^e - \eta_i)} + \ln \dfrac{\eta_i^e - \eta_i}{\eta_i^e}\right]$
3. Proces de transformare (reacție chimică, adsorbția O_2, desorbția SO_2, formare și creștere de germeni)	
a) $(-r_{FeS_2}) = \text{constant}$	$1 - (1 - \eta_i)^{1/3} = \dfrac{(-r_{FeS_2})\tau}{\rho_{FeS_2}^x R}$
b) $(-r_{FeS_2}) \neq \text{constant}$	$\tau = \dfrac{11}{12} \dfrac{\rho_{FeS_2}^x R}{K_r} \int_0^{\eta_i} \dfrac{d\eta_i}{(1 - \eta_i)^{2/3} \left[\left(C_{O_2}^0 - \dfrac{11}{4} \dfrac{n_{FeS_2}^0}{V_{gaze}} \eta_i\right)\right]^m}$
c) formare și creștere de germeni	$\eta_i = 1 - e^{-k\tau^m}$

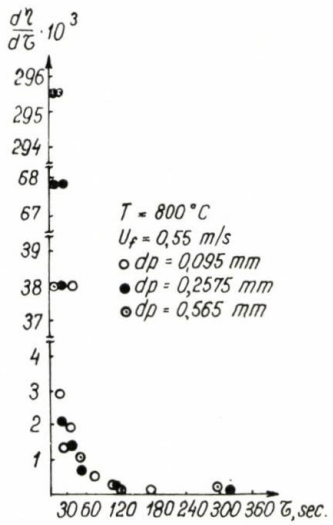


Fig. 6. b. Dependența $\dfrac{d\eta_i}{d\tau} - \tau$ pentru $T = 800°C$, $U_f = 0{,}55$ m/s.

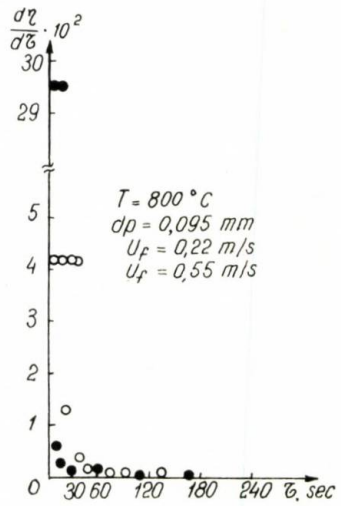
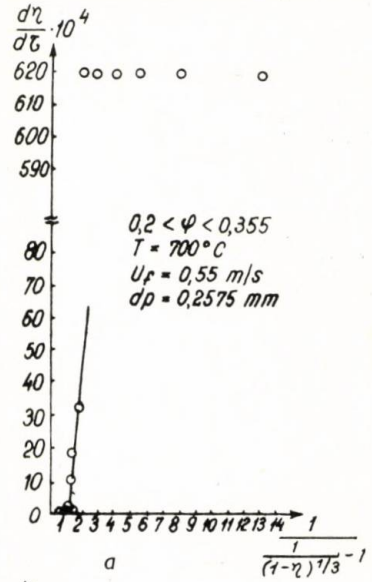
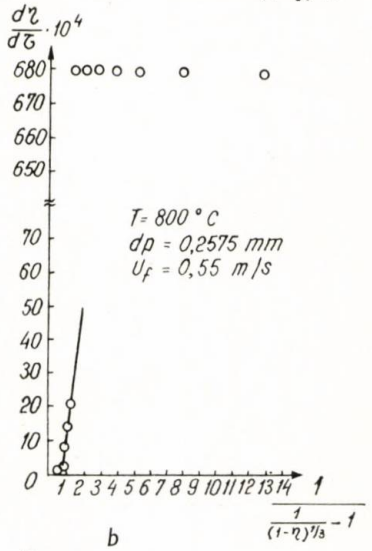


Fig. 6. c. Dependența $\dfrac{d\eta_i}{d\tau} - \tau$ pentru $T = 800°C$, $dp = 0{,}095$ mm.





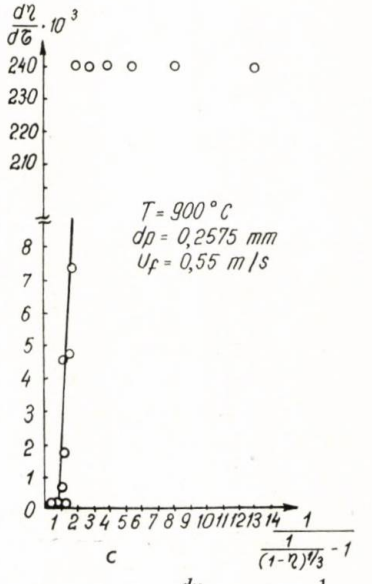
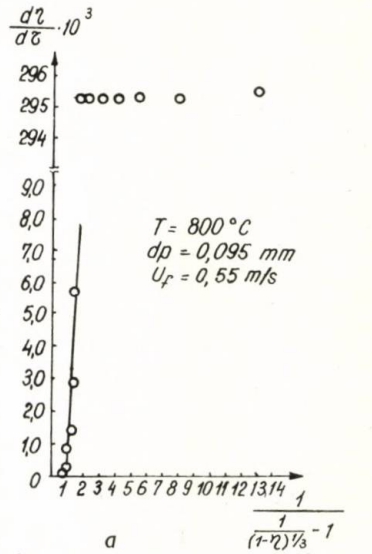


Fig. 7. Dependența $\frac{d\eta}{d\tau} - \frac{1}{\frac{1}{(1-\eta)^{1/3}} - 1}$

granulația $dp = 0{,}2575$ mm, $Uf = 0{,}55$ m/s:
a — $T = 700$°C; b — $T = 800$°C; c — $T = 900$°C.



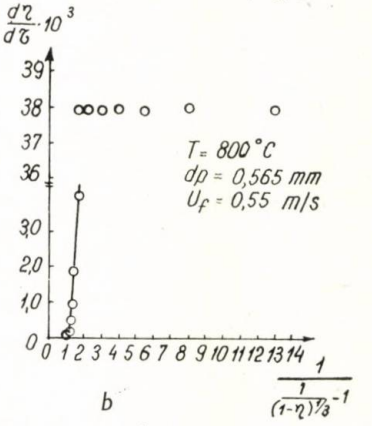


Fig. 8. Dependența $\frac{d\eta}{\tau} - \frac{1}{\frac{1}{(1-\eta)^{1/3}} - 1}$

pentru $T = 800$°C, $Uf = 0{,}55$ m/s:
a — $dp = 0{,}095$ mm; b — $dp = 0{,}565$ mm.

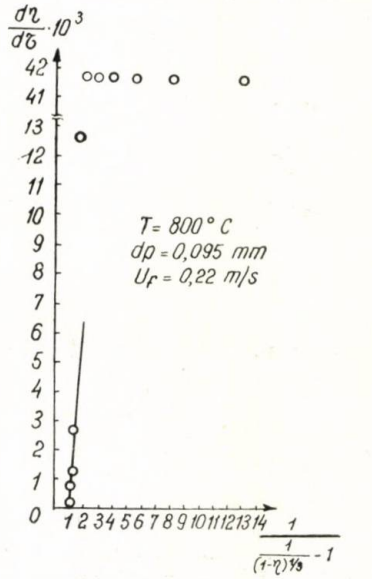


Fig. 9. Dependența $\frac{d\eta}{d\tau} - \frac{1}{\frac{1}{(1-\eta)^{1/3}} - 1}$ pentru

$T = 800$°C; $Uf = 0{,}22$ m/s; $dp = 0{,}025$ mm.

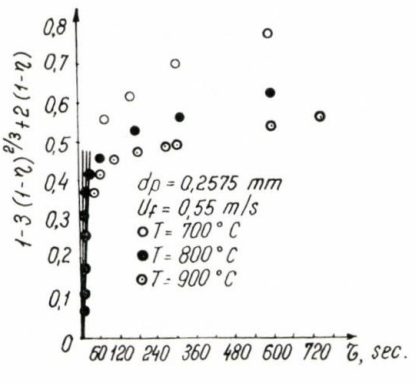


Fig. 10. Dependența $[1-3(1-\eta_i)^{2/3}+2(1-\eta_i)]-\tau$, pentru granulația $dp = 0{,}2575$ mm $Uf = 0{,}55$ m/s.

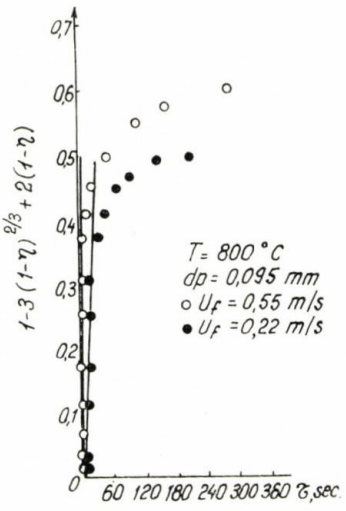


Fig. 11. Dependența $[1-3(1-\eta_i)^{2/3}+2(1-\eta_i)]-\tau$, pentru granulația $dp = 0{,}095$ mm, $T = 800$°C.

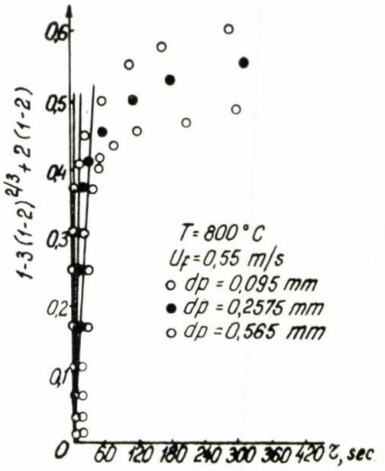


Fig. 12. Dependența $[1-3(1-\eta_i)^{2/3}+2(1-\eta_i)]-\tau$ pentru $T = 800$°C; $Uf = 0{,}55$ m/s.

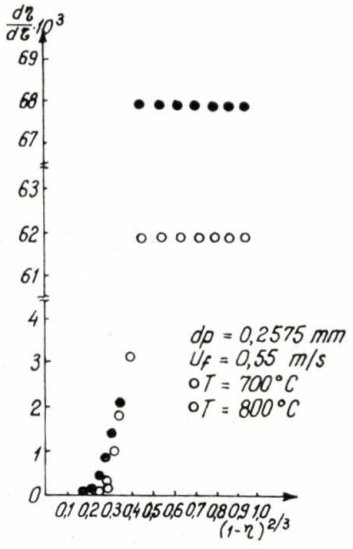


Fig. 13. Dependența $\frac{d\eta_i}{d\tau}-(1-\eta_i)^{2/3}$ pentru granulația $dp = 0{,}2575$ mm.

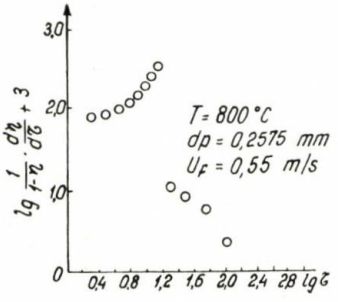


Fig. 14. Dependența $\lg(1/1-\eta_i)\cdot d\eta_i/d\tau - \lg\tau$, pentru granulația $dp = 0{,}2575$ mm, $T = 800$°C, $Uf = 0{,}55$ m/s.

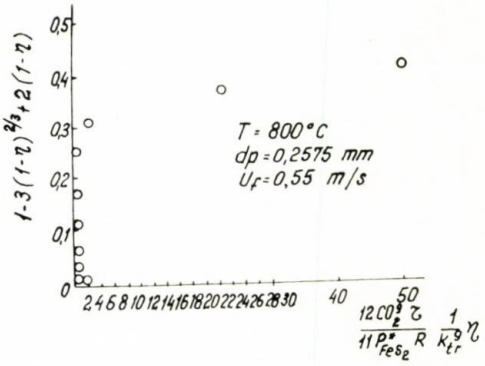


Fig. 15. Dependența $[1-3(1-\eta_i)^{2/3}+2(1)-\eta_i]-\left[\frac{12\,C^g_{O_2}\tau}{11\rho^x_{FeS_2}R}-\frac{1}{K^g_{tr}}\tau\right]$

Analiza diagramelor din figurile 10, 11 și 12 indică o bună verificare a modelului integral, pînă la grade de transformare de circa 0,90. Peste această valoare a gradului de transformare, probabil se modifică structura și caracteristicile crustei, încît punctele nu se mai plasează pe drepte ce trec prin origine.

În figura 13 sînt prezentate diagramele corespunzătoare dependenței specifice metodei diferențiale pentru modelul macrocinetic — proces de transformare.

Analiza diagramelor din figura 13 arată că modelul diferențial pentru modelul macrocinetic proces de transformare nu este verificat (nu se obțin drepte ce trec prin origine).

În figura 14 este prezentată diagrama corespunzătoare dependenței specifice metodei diferențiale pentru modelul macrocinetic—proces de transformare, concretizat ca proces de formare și creștere a germenilor tridimensionali de Fe_2O_3. Din această diagramă rezultă că acest model nu este verificat.

În figurile 15, 16 și 17 sînt prezentate diagramele corespunzătoare dependențelor specifice modelelor combinate: transferul O_2 prin faza gazoasă-transferul O_2 prin crustă; proces de transformare-transferul O_2 prin crustă; transferul O_2 prin faza gazoasă-proces de transformare.

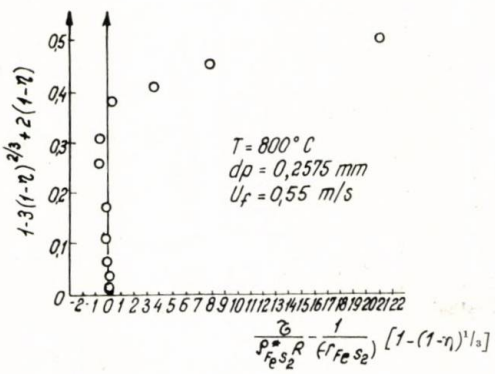


Fig. 16. Dependența $[1-3\ (1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)]-\left\{\frac{\tau}{\rho^{x}_{FeS_2}R}-\frac{1}{(-r_{FeS_2})}\ [1-(1-\eta)^{1/3}]\right\}$ pentru granulația $dp = 0{,}2575$ mm, $Uf = 0{,}55$ mm $T = 800°C$.

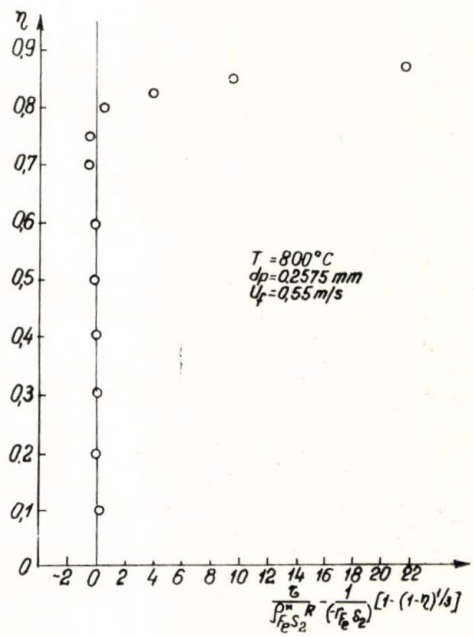


Fig. 17. Dependența $\eta-\left\{\frac{\tau}{\rho^{x}_{FeS_2}\ R}-\frac{1}{(-r_{FeS_2})}\cdot[1-(1-\eta)^{1/3}]\right\}$ pentru granulația $dp = 0{,}2575$ mm. $Uf = 0{,}55$m/s, $T = 800°C$.

Analiza diagramelor din figurile 15, 16 și 17 indică faptul că modelele macrocinetice combinate nu sînt verificate în condițiile de experimentare folosite de noi.

Prelucrarea datelor experimentale, referitoare la macrocinetica procesului de prăjire a piritelor în strat fluidizat prin metodele diferențială și integrală duce la următoarele concluzii:

— modelul macrocinetic tranferul O_2 prin faza gazoasă este verificat atît prin metode diferențială, cît și integrală, pentru grade de transformare cuprinse între $\eta = 0{,}00$ și $\eta = 0{,}75$, pentru toate condițiile de experimentare în strat fluidizat;

— modelul macrocinetic transferul O_2 prin crusta de oxizi este verificat prin metoda diferențială pentru grade de transformare mai mari de 0,70—0,75,prin metoda integrală acest model este verificat pînă la grade de transformare $\eta = 0{,}90$; peste aceste valori ale gradului de transformare, probabil se modifică structura și caracteristicile crustei;

— modelul macrocinetic proces de transformare nu este verificat în condițiile de experimentare folosite;

— modelele macrocinetice combinate nu sînt verificate în condițiile de experimentare folosite;

— în condițiile stratului fluidizat, procesul de prăjire oxidantă a piritelor se desfășoară după două modele macrocinetice: la grade de transformare $\eta = 0{,}00 \div 0{,}75$, procesul este descris de modelul macrocinetic transferul O_2 prin faza gazoasă; la grade de transformare mai mari de 0,75, procesul este descris de modelul macrocinetic transferul O_2 prin crusta de oxizi;

— mecanismul procesului de prăjire a piritelor în strat fluidizat este aproximativ identic cu mecanismul procesului de prăjire a piritelor în „strat fix monogranular" [12] acest fapt permite folosirea datelor cinetice obținute în „strat fix monogranular" la modelarea procesului în reactoarele în strat fluidizat.

NOTAȚII

$C^{g}_{O_2}$ — concentrația oxigenului în volumul fazei gazoase moli/m³;
D_{O_2} — coeficientul de difuziune a oxigenului prin faza gazoasă, m²/s;
$D^{\star}_{O_2}$ — coeficientul de difuziune a O_2 prin crusta de oxizi, m²/s;
K_r — constanta vitezei reacției chimice, s^{-1};
K^{g}_{tr} — coeficientul de transfer al unui component prin faza gazoasă, m/s;
η_{FeS_2} — numărul de moli de FeS_2;
R — raza inițială a unei granule de pirită, m;
Uf — viteza de fluidizare, m/s;
η_{FeS_2} — gradul de transformare a bisulfurii de fier din pirită;
$\rho^{\star}_{FeS_2}$ — densitatea molară a FeS_2, moli/m³;
ρ_g — densitatea reală a unei granule de pirită, Kg/m³;
τ — timpul, s.

Bibliografie

1. Pincovschi, E., Tehnologia acidului sulfuric și a compușilor intermediari, Ed. tehnică, București, 1967.
2. Maleț, A. M., Him. Prom., 1959, nr. 1, p. 54.
3. Pincovschi, E., Industria chimică anorganică, 1970 nr. 6—7, p. 16.
4. Yagi, S., Kumii, D., Chem. Eng. Sci., **16**, 1961, nr. 3—4, p. 364, 370, 372.
5. Calistru, C. ș.a., Tehnologii moderne în industria acidului sulfuric, CDICP, București, 1965.
6. Vian, A. ș.a., I. E. Ch. Process Design and Development, **2**, 1963, nr. 3, p. 214.
7. Yagi, S., Takagi, K., Shimoyama, S., J. Chem. Soc. Japan (ind. Eng. Section), **54**, 1951, p. 1.
8. Safiullin, N. S., Jurnal Prikl. Himii, **38**, 1965, nr. 1, p. 34.
9. Grigoriu, I., Calistru, C., Bul. Inst. Polit. Iași, XX (XXIV), fasc. 1—2 1974, p. 53.
10. Frank-Kameneţkii, A. A., Difuziia i teploperedacia v himicheskoi kinetike, Izd. „Nauka", Moskva, 1967.
11. Calistru, C., Grigoriu, I., Metalurgia 26 nr. 7 1974, p. 489.
12. Grigoriu, I., Calistru, C., Metalurgia 26, nr. 8, 1974, p. 532.

* * *

R. Z. Tudose, R. Butnaru, A. Bilanici, A. Coneschi şi B. Iliescu

CURGEREA BULELOR DE GAZ PRIN LICHIDE NENEWTONIENE

Importanţa studierii curgerii bulelor de gaz în lichide devine evidentă, deoarece o serie întreagă de operaţii industriale de transfer de masă şi căldură au la bază formarea şi deplasarea bulelor de gaz în faza lichidă. Aplicaţiile inginereşti în acest domeniu sînt numeroase, ca, de exemplu: evaporarea la înaltă presiune, distilarea, fierberea, combaterea focului cu spumă, controlul acţiunii valurilor în porturi, fluidizarea, flotaţia etc. De asemenea, formarea şi deplasarea bulelor de gaz trebuie considerată atît în cazul reacţiilor chimice eterogene în care faza dispersă este gazoasă, în procesele biochimice de fermentaţie, cît şi în procesele de demonomerizare din industria compuşilor macromoleculari.

În toate situaţiile amintite, există trei studii care trebuie discutate [1]:

— formarea bulelor;
— deplasarea (curgerea) bulelor prin faza dispersă;
— separarea celor două faze;

Cu toate că în foarte multe cazuri faza lichidă are o comportare nenewtoniană, pînă în prezent, în literatura de specialitate numărul lucrărilor care se ocupă de acest domeniu este redus. Se pot cita doar cîteva lucrări ale lui Subrananiyan şi Kumar [2] care tratează formarea bulelor de gaz în condiţii de debit constant, în lichidele care respectă ecuaţia Ostwald de Waele. În schimb, formarea şi curgerea bulelor în lichide newtoniene au fost discutate într-un număr mare de lucrări, studiindu-se influenţa factorilor care intervin în acest proces [3—8]:

— caracteristicile orificiului (formă, diametru, poziţie);
— înălţimea coloanei de lichid;
— proprietăţile fizice ale lichidului;
— proprietăţile fizice ale gazului;
— viteza şi debitul gazului.

Pentru fiecare caz în parte, s-au stabilit modele teoretice care descriu procesul de formare şi curgere a bulelor.

Lucrarea de faţă şi-a propus să studieze anumite aspecte ale formării şi curgerii bulelor de aer într-un lichid nenewtonian (soluţie de carboximetilceluloză în apă), urmărindu-se stabilirea unei corelaţii între criteriul de curgere Reynolds şi coeficientul de frecare.

Consideraţii teoretice

În toate cazurile de curgere, în domeniul corespunzător numerelor Reynolds mici este stabilită o relaţie liniară, în coordonate logaritmice, între coeficientul de frecare şi criterul Reynolds, de forma:

$$\xi = \frac{A}{Re^m} \tag{1}$$

Pentru lichidele nenewtoniene, însă, numărul Reynolds trebuie modificat, ţinîndu-se cont de dependenţa viscozităţii de viteza de forfecare. Într-o primă formă de exprimare, criteriul Reynolds poate fi dedus, pornind de la legea puterii:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \tag{2}$$

în care:

K este indicele de consistenţă;
n — indicele de curgere.

Funcţie de valoarea lui n, comportarea fluidelor poate fi: pseudoplastică ($n < 1$), newtoniană ($n = 1$) sau dilatantă ($n > 1$).

În acelaşi timp, viscozitatea poate fi scrisă ca fiind egală cu:

$$\eta_l = \mathrm{K} \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \tag{3}$$

Dacă n este mai mic ca 1, viscozitatea scade cu creşterea vitezei de forfecare (comportare pseudoplastică), dacă este egal cu 1, viscozitatea nu depinde de viteza de forfecare (comportare newtoniană), iar dacă n este mai mare ca *1*, viscozitatea creşte cu creşterea vitezei de forfecare (comportare dilatantă). În literatură sînt date şi alte modele reologice pentru comportarea pseudoplastică a fluidelor, ca, de exemplu, ecuaţiile lui Eyring-Powell şi Reiner-Philipooff [9]:

$$\tau = \eta_l \dot{\gamma} + \frac{1}{A} \operatorname{argsh} \frac{\dot{\gamma}}{\mathrm{B}} \tag{4}$$ (Eyring-Powell)

A şi B sînt constante;
şi:

$$\tau = \left[\eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \left(\frac{\tau}{\mathrm{A}} \right)^2} \right] \cdot \dot{\gamma} \tag{5}$$ (Reiner-Philippoff)

Pe de altă parte, legea puterii mai poate fi scrisă şi sub forma [10]:

$$\tau_p = K \cdot \dot{\gamma}^n = K' \left(\frac{8 \cdot \mathrm{v}}{d} \right)^{n'} \tag{6}$$

sau:

$$\eta_l = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} = K' \left(\frac{8 \cdot \mathrm{v}}{d} \right)^{n'-1} \tag{7}$$

Înlocuind expresia viscozităţii în ecuaţia criteriului Re, se obţine:

$$Re = \frac{d \cdot v \cdot \rho_l}{\eta_l} = \frac{d \cdot v \cdot \rho_l}{K' \left(\frac{8 \cdot v}{d} \right)^{n'-1}} = \frac{v^{2-n'} \cdot d^{n'} \cdot \rho_l}{K' \cdot 2^{3n'-3}} \tag{8}$$

Ţinînd cont de faptul că $n = n'$ şi

$$K' = K\left(\frac{3\cdot n+1}{4\cdot n}\right)^n \tag{9}$$

numărul Reynolds modificat devine, în formă finală, egal cu:

$$Re_{gen} = \frac{v^{2-n}\cdot d^n\cdot \rho_l}{8^{n-1}\cdot K\cdot\left(\frac{3\cdot n+1}{4\cdot n}\right)^n} \tag{10}$$

Pe de altă parte, se poate defini coeficientul de rezistenţă la curgere, prin raportul:

$$\frac{1}{\xi} = \frac{\frac{v^2}{2}\cdot\rho_l}{4\cdot\tau_p} = \frac{\frac{v^2}{2}\cdot\rho_l}{K'\cdot\left(\frac{8\cdot v}{d}\right)^{n'}\cdot 4} =$$

$$= \frac{v^{2-n}\cdot d^n\cdot\rho_l}{8^n\cdot 2\cdot K\cdot\left(\frac{3\cdot n+1}{4\cdot n}\right)^n\cdot 4\cdot} =$$

$$= \frac{v^{2-n}\cdot d^n\cdot\rho_l -}{8^{n-1}\cdot 16\cdot K\cdot\left(\frac{3\cdot n+1}{4\cdot n}\right)^n\cdot 4} =$$

$$= \frac{1\cdot v^{2-n}\cdot d^n\cdot\rho_l}{64\ 8^{n-1}\ K\cdot\left(\frac{3\cdot n+1}{4\cdot n}\right)^n} = \frac{Re_{gen}}{64}$$

sau:

$$\xi = \frac{64}{Re_{gen}} \tag{11}$$

Pentru o bulă cu formă sferică ideală, condiţia de echilibru se poate scrie:

$$\frac{\pi\cdot d^3}{6}(\rho_l - \rho_g)\cdot g = \xi\cdot S\cdot\frac{v^2}{2} \tag{12}$$

în care:

v este viteza ascensională a bulei;

S — aria proiecţiei bulei.

Neglijînd densitatea gazului faţă de densitatea lichidului şi făcînd notaţia:

$$\xi\cdot S\cdot = \xi'\cdot\frac{\pi\cdot d^2}{4},$$

se obţine expresia pentru viteza ascensională:

$$v = \sqrt{\frac{4\cdot d\cdot g}{3\cdot\xi'}} \tag{13}$$

coeficientul ξ' fiind în funcţie atît de valoarea criteriului Reynolds, cît şi de forma bulei:

$$\xi' = \xi\cdot\frac{S}{\frac{\pi\cdot d^2}{4}} \tag{14}$$

În cazul unei bule perfect sferice, $\xi' = \xi$. Rreprezentarea grafică a variaţiei coeficientului ξ', funcţie de Re, a permis stabilirea valorilor constantelor A şi m din ecuaţia (1).

Partea experimentală

În laborator, s-a utilizat o instalaţie care a permis efectuarea determinărilor privind viteza ascensională a bulelor, debitul, frecvenţa şi diametrul acestora. Instalaţia este formată dintr-un tub de sticlă cu diametrul de 50 mm şi înălţimea de 1500 mm termostat. La partea inferioară, tubul este prevăzut cu un dop de cauciuc în care se fixează un dispozitiv cu filet pentru montarea duzelor cu diametre diferite ale orificiului. Tubul se umple cu soluţie de carboximetilceluloză în apă. Aerul se trimite prin orificiile de la bază, dispersîndu-se în bule care se ridică prin tub, traversînd întreaga coloană de soluţie. La partea superioară, tubul este fixat un robinet de sticlă, prin intermediul căruia bulele de aer sînt dirijate la un sistem de măsurare a debitului. Măsurătorile s-au efectuat la temperatură constantă (25°C), folosind diferite diametre ale orificiului de formare a bulelor (de la 0,3 la 4 mm). Drept lichide nenewtoniene, s-au ales două soluţii de carboximetilceluloză (C.M.C.) în apă cu concentraţia de 2% şi, respectiv, 4%. În prealabil, însă, soluţiile de C.M.C. s-au analizat din punct de vedere reologic.

Comportarea reologică a fazei lichide

Măsurătorile reologice s-au efectuat cu un reoviscozimetru „Reotest RV_2". Din datele obţinute, s-au calculat tensiunea de forfecare şi viscozitatea, în funcţie de viteza de forfecare. Figurile 1 şi 2 prezintă variaţia tensiunii de forfecare cu vietza de forfecare şi variaţia viscozităţii cu viteza de forfecare pentru ambele soluţii de C.M.C., la diverse temperaturi (25, 30, 40, 50°C). Forma curbelor denotă o comportare nenewtoniană a acestor soluţii.

Pentru determinarea indicelui de consistenţă, K, şi al indicelui de curgere, n, ce caracterizează comportarea nenewtoniană a soluţiilor de C.M.C., s-a plecat de la ecuaţia puterii (ecuaţia 2), a cărei logaritmare duce la următoarea expresie:

$$\log\tau = \log K + n\cdot\log\dot{\gamma} \tag{15}$$

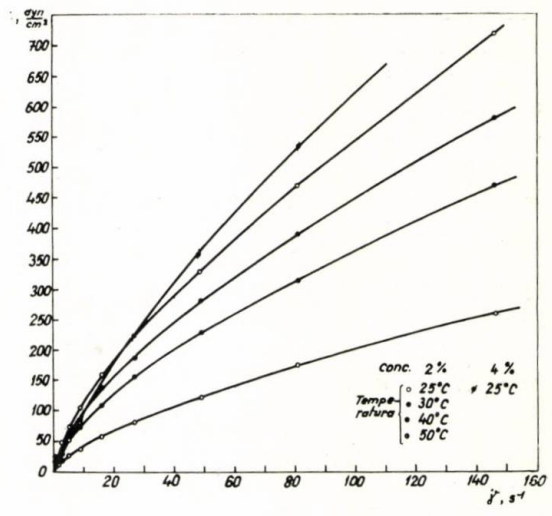


Fig. 1. Variaţia tensiunii de forfecare cu viteza de forfecare pentru soluţiile de C.M.C. în apă.

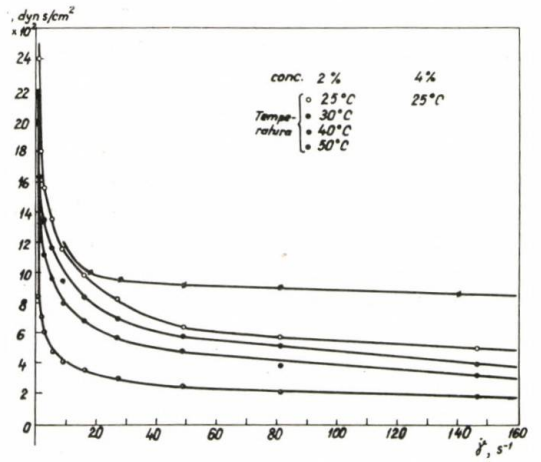


Fig. 2. Variația viscozității cu viteza de forfecare pentru soluțiile de C.M.C în apă cu concentrația de 2 și 4%.

Reprezentînd această ecuație (15) în coordonate logaritmice, se obține o dreaptă a cărei pantă permite calculul exponentului n (fig. 3). Valorile lui n, astfel calculate, se introduc din nou în ecuația puterii (2) și pot fi folosite pentru determinarea indicelui de consistență K. În acest scop, trebuie reprezentat grafic, în coordonate logaritmice, variația tensiunii de forfecare cu viteza de forfecare ridicată la puterea n. Panta dreptei obținute în reprezentarea grafică servește la calculul valorii lui K (fig. 4).

Valorile indicelui de consistență și de curgere caracteristice celor două soluții analizate sînt următoarele:

— pentru soluția de C.M.C. cu concentrația de 2% și temperatura de 25°C $\begin{cases} K = 0{,}904 \\ n = 0{,}683 \end{cases}$

— pentru soluția de C.M.C. cu concentrația de 4% și temperatura de 25°C $\begin{cases} K = 1{,}30 \\ n = 0{,}767 \end{cases}$

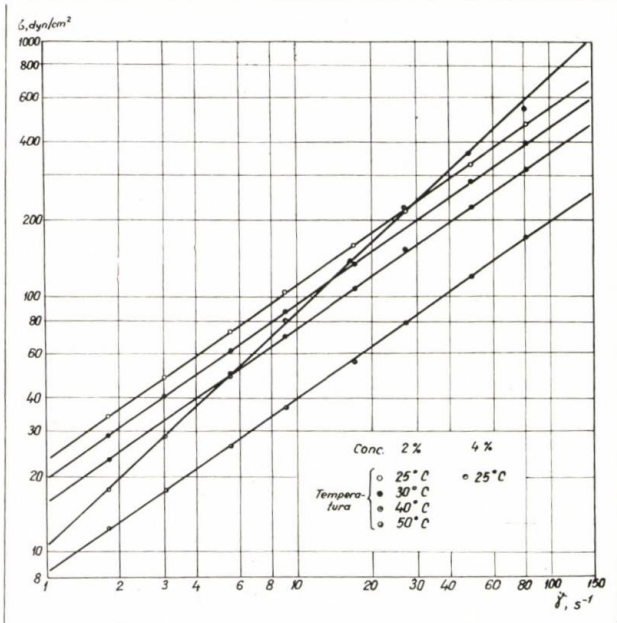


Fig. 3. Reprezentarea grafică în coordonate logaritmice a variației tensiunii de forfecare cu viteza de forfecare la soluțiile de C.M.C. în apă.

Determinarea energiei de activare a curgerii s-a efectuat plecînd de la variația viscozității cu temperatura:

$$\eta_i = A \cdot e^{\frac{E}{R \cdot T}} \tag{16}$$

Viscozitatea pentru lichidele nenewtoniene, însă, este o mărime mai complexă, depinzînd atît de viteza de forfecare sau de tensiunea de forfecare, cît și de temperatură, fapt ce poate fi exprimat prin următoarele ecuații:

$$\begin{aligned} \eta_i &= \eta_i\,(\tau,\ T); \\ \eta_i &= \eta_i\,(\dot{\gamma},\ T). \end{aligned} \tag{17}$$

Prin urmare, cînd se studiază variația viscozității cu temperatura, este necesar a se specifica dacă se lucrează la viteză de forfecare constantă sau la tensiune de forfecare constantă. În general, $(\partial\eta/\partial T)_\pi$ nu va fi egală cu $(\partial\eta/\partial T)_{\dot{\gamma}}$. Bestul și Belcher [11] au arătat, în mod teoretic, că pentru fluidele pseudoplastice:

$$(\partial\eta_i/\partial T)_\pi > (\partial\eta_i/\partial T)_{\dot{\gamma}} \tag{18}$$

Din această cauză, în ecuația care descrie variația viscozității cu temperatura (16), trebuie introduse valorile energiei de activare a curgerii la viteză de forfecare constantă și la tensiune de forfecare constantă, adică:

$$\eta_i = A \cdot e^{\frac{E_{\dot{\gamma}}}{R \cdot T}} \tag{19}$$

și:

$$\eta_i = A \cdot e^{\frac{E_\tau}{R \cdot T}} \tag{20}$$

La valori mici ale tensiunii de forfecare, $E_{\dot{\gamma}} = E_\tau$. Aceasta se poate arăta plecînd de la ecuația (18) și introducînd derivatele parțiale ale viscozității obținute din ecuațiile (19) și (20).

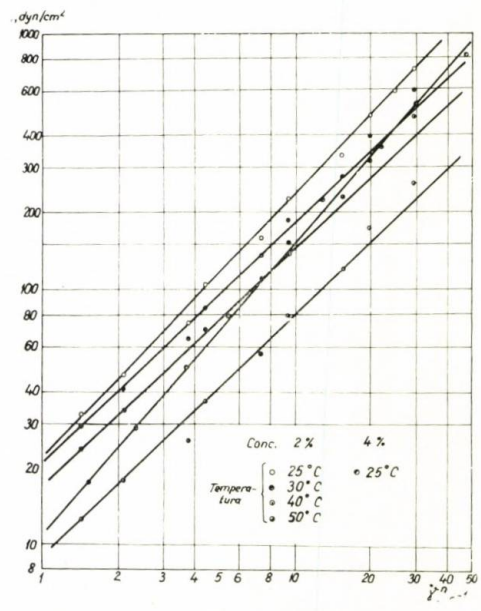


Fig. 4. Reprezentarea în coordonate logaritmice a variației tensiunii de forfecare cu viteza de forfecare ridicată la puterea n (indicele de curgere).

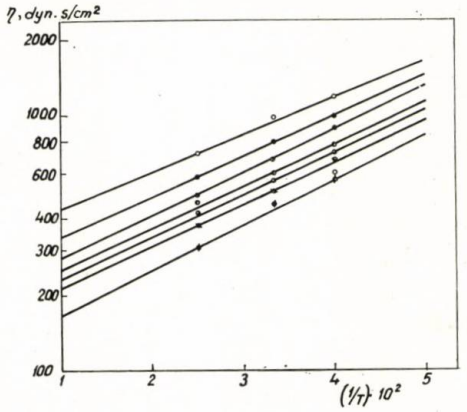


Fig. 5. Reprezentarea grafică în coordonate semilogaritmice a variației viscozității cu inversul temperaturii, pentru calculul energiei de activare a curgerii la tensiune de forfecare constantă și la viteză de forfecare constantă.

$$(\partial\eta/\partial T)_\tau = \frac{-\eta_i \cdot E_\tau}{R \cdot T^2} \text{ și } (\partial\eta/\partial T)\dot{\gamma} = -\frac{\eta_i \cdot E_{\dot{\gamma}}}{R \cdot T^2} \qquad (21)$$

sau:

$$\frac{E_\tau}{E_{\dot{\gamma}}} = 1 - \dot{\gamma}\left(\frac{\partial\eta_i}{\partial\tau}\right)_T,$$

ceea ce arată că E_τ devine egal cu $E_{\dot{\gamma}}$ cînd $\dot{\gamma}$ se apropie de valoarea zero. Pentru fluidele newtoniene, $E_\tau = E_{\dot{\gamma}}$, deoarece $(\partial\eta/\partial\tau)\ T = 0$.

În laborator s-au determinat valorile energiilor de activare a curgerii la tensiune de forfecare constantă și la viteză de forfecare constantă, plecînd de la ecuația care dă variația viscozității cu temperatura (ecuația 16), din logaritmarea căreia se obține:

$\log \eta_i = \log A + \frac{E}{2,3 \cdot T \cdot T \cdot}$ (22), adică în coordonate semilogaritmice, ecuația unei drepte. Reprezentîndu-se grafic ecuația (21), în coordonate semilogaritmice, se constată că datele experimentale se înscriu sub forma unor drepte din panta cărora s-au calculat valorile energiilor de activare a curgerii E_τ și $E_{\dot{\gamma}}$ (fig. 5 și tabela 1).

Tabela 1

VALORILE ENERGIEI DE ACTIVARE A CURGERII LA TENSIUNE DE FORFECARE CONSTANTĂ ȘI LA VITEZĂ DE FORFECARE CONSTANTĂ, ÎN CAZUL SOLUȚIILOR DE C.M.C. ÎN APĂ

τ, dyn/cm²	Eτ, kcal/mol	γ, s⁻¹	Eγ, kcal/mol
100	6,300	16,2	4,289
150	5,993	27,0	4,251
200	5,984	48,6	3,906
250	5,898	81,0	4,098
300	5,913	145,8	3,945

Date experimentale

În instalația folosită în laborator, s-a măsurat frecvența de formare a bulelor (s^{-1}), debitul de gaz (cm^3/s) și viteza ascensională a bulelor (cm/s). Volumul unei singure bule s-a obținut raportînd debitul de gaz la frecvența de formare a bulelor, din care,

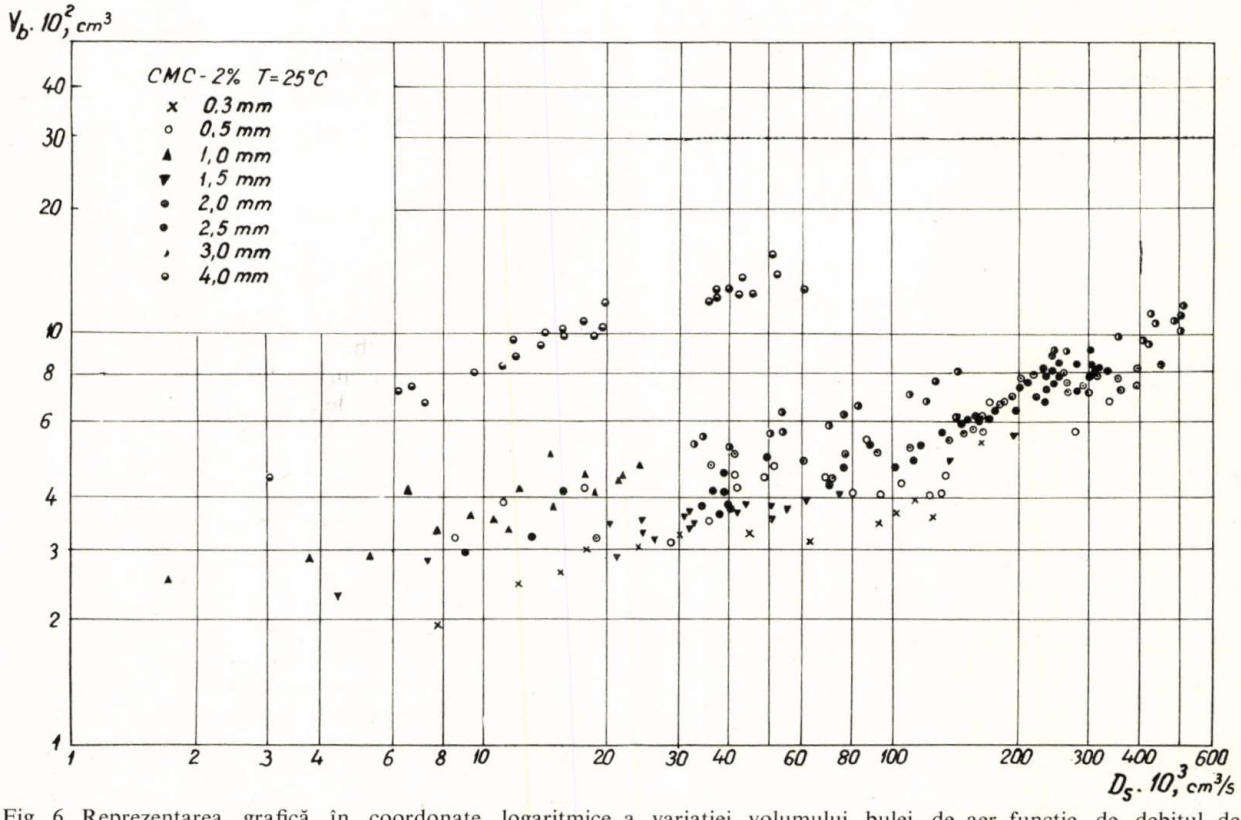


Fig. 6. Reprezentarea grafică în coordonate logaritmice a variației volumului bulei de aer funcție de debitul de aer pentru soluția de C.M.C. în apă cu concentrația de 2%.

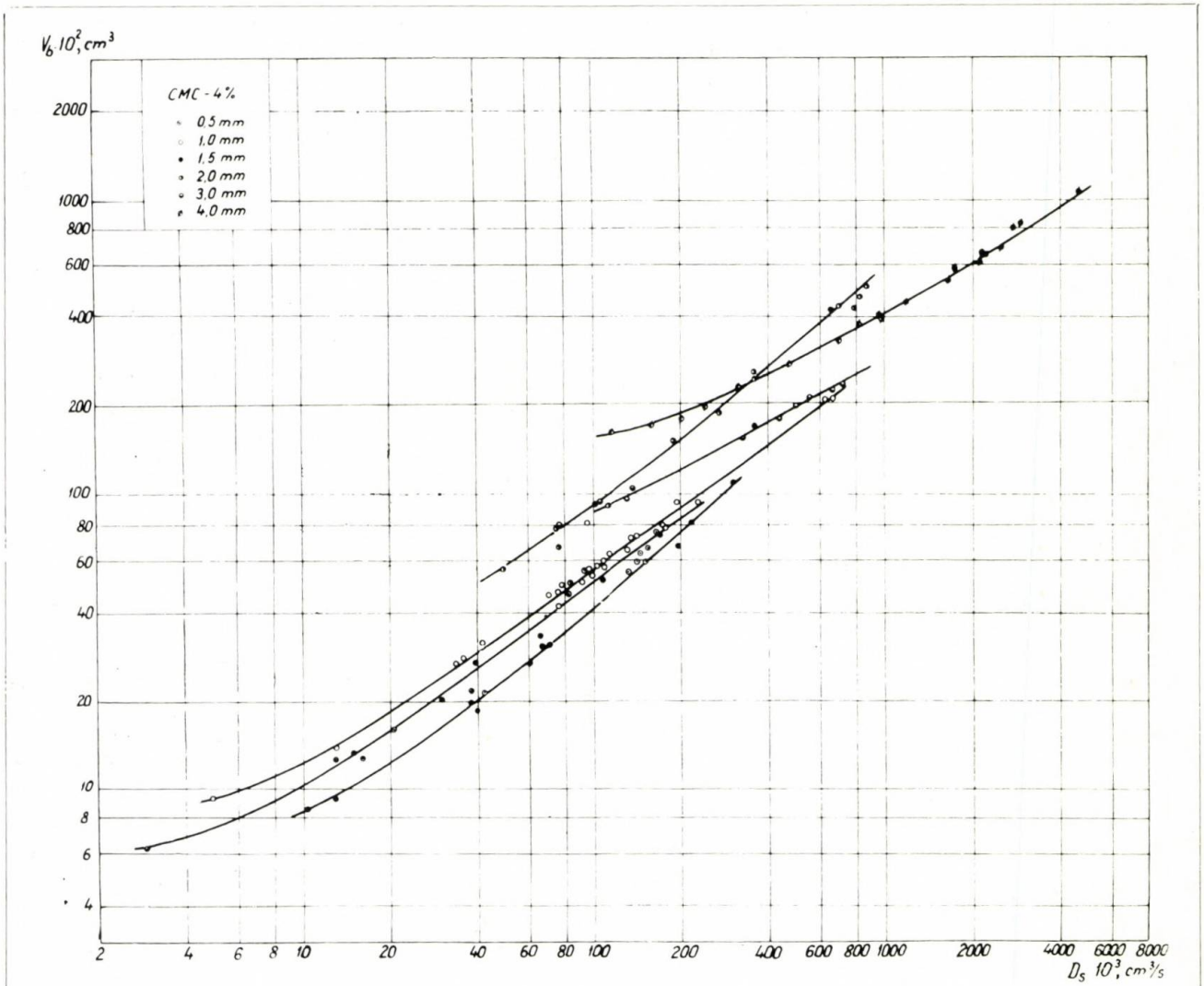


Fig. 7. Reprezentarea grafică în coordonate logaritmice a variației volumului bulei de aer funcție de debitul de aer pentru soluția de C.M.C. în apă cu concentrația de 4%.

apoi, considerînd bula sferică, se deduce diametrul acesteia:

$$d = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_b}{\pi}}, \quad \text{cm} \tag{23}$$

Figurile 6 și 7 reprezintă variația volumului bulei (cm^3) în funcție de debitul de aer (cm^3/s) pentru soluția de C.M.C. cu concentrația de 2% și, respectiv, 4%. Reprezentarea grafică din aceste figuri în coordonate logaritmice cuprinde întreaga gamă de diametre a orificiului de formare a bulelor cu care s-a lucrat: 0,3; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3 și 4 mm.

Densitatea celor două soluții, determinată cu picnometrul, prezintă următoarele valori:

— pentru soluția de C.M.C. cu concentrația de 2% $\rho_1 = 1{,}0003$ g/cm³;

— pentru soluția de C.M.C. cu concentrația de 4% $\rho_2 = 1{,}007$ g/cm³.

Avînd toate datele necesare, s-au putut calcula numărul Re_{gen} (ecuația 10) și coeficientul de frecare: $\xi' = \frac{4 \cdot d \cdot g}{3 \cdot v^2}$, a căror corelație este reprezentată grafic, în coordonate logaritmice, în figura 8.

Interpretarea rezultatelor

Urmărind variația volumului bulei, în funcție de debit, în figurile 6 și 7 se constată că pentru soluția de C.M.C. cu concentrația de 4% datele experimentale se înscriu pe curbe a căror alură este dependentă de diametrul orificiului prin care s-a format bula.

La ambele soluții de C.M.C. folosite în determinările experimentale volumul bulei crește o dată cu creșterea debitului de aer, pentru același orificiu al ajutajului. Se remarcă, însă, că, la un debit de aer constant, volumul bulei, în cazul soluției mai concentrate (4%), este mai mare față de volumul bulei formate în soluția de concentrație mai mică.

Creșterea volumului bulei o dată cu mărirea debitului de gaz a fost remarcată și în alte lucrări [3]. Totuși, unii cercetători [4] arată ca volumul bulelor scade la început cu creșterea debitului de gaz, trece printr-un minim, după care crește din nou. Existența minimului este explicată prin prezența a două efecte contrare care se produc o dată cu creșterea debitului:

a. agitarea lichidului provocată de apariția bulelor tinde să desprindă bula înaintea atingerii volumului maxim, și:

b. forfecarea gîtului bulei într-un timp finit (timpul de forfecare este cu atît mai mare, cu cît lichidul este mai vîscos şi diametrul orificiului este mai mare) permite introducerea în bulă a unui volum suplimentar de gaz proporţional cu debitul. Dacă predomină primul efect, volumul bulei va scădea cu creşterea debitului, iar dacă cel de al doilea efect este predominant, volumul bulei va creşte cu mărirea debitului.

În cazul soluţiei de C.M.C. cu viscozitate mare (concentraţia de 4%), agitarea lichidului este micşorată, în schimb, forfecarea gîtului se va face într-un timp mai lung decît la soluţia de concentraţie mai mică (2%), ceea ce duce la valori mai mari ale volumului bulei de aer. O influenţă deosebită o are şi diametrul orificiului de formare a bulei asupra volumului acesteia. Astfel, pentru soluţia de C.M.C. cu concentraţia de 4%, volumul bulei creşte o dată cu mărirea diametrului orificiului de alimentare cu aer (fig. 7), datorită creşterii timpului de forfecare.

Analizînd graficul de dependenţă a coeficientului de frecare de numărul Re_{gen} (fig. 8), reprezentat în coordonate logaritmice, se constată că există o variaţie liniară a acestor mărimi pentru domeniul de curgere studiat.

În cazul curgerii bulelor de gaz în lichide newtoniene, studiul dependenţei coeficientului de frecare de criteriul Reynolds a arătat existenţa a 4 domenii de curgere (fig. 9.), caracterizate prin forme diferite ale bulelor şi cărora le corespund relaţii particulare pentru expresia coeficientului de frecare [12].

Domeniul I este caracteristic bulelor cu diametru foarte mic, avînd forme perfect sferice şi traiectorie verticală. Între coeficientul de frecare şi criteriul *Re* există relaţia: $\xi' = \frac{24}{Re}$, pentru valori ale criteriului *Re* mai mici decît 2.

Domeniul al II-lea. În acest domeniu, forma bulelor continuă să fie sferică şi traiectoria rectilinie, dar aici apare o mişcare de circulaţie în interiorul bulelor (inelele lui Hadamard) interfaţa rămînînd în urmă şi alunecînd faţă de centrul bulei. În ciuda efectului de alunecare, în domeniul II coeficientul de frecare este mai mare decît cel din domeniul I, răspunzătoare de aceasta fiind forţele de inerţie ce intervin o dată cu creşterea vitezei. În acest domeniu, relaţia între coeficientul de frecare şi criteriul *Re* este de forma: $\xi' = \frac{48}{Re}$, pentru valori ale lui Reynolds cuprinse între 2 şi 750.

Domeniul al III-lea. O dată cu trecerea în acest domeniu, forma bulelor şi traiectoria lor se modifică, bulele avînd aspectul unui elipsoid de revoluţie, iar traiectoria acestora devine zig-zagoformă. Faptul că trecerea din domeniul al II-lea şi domeniul al III-lea se manifestă prin modificarea formei bulelor şi apariţia mişcării în zig-zag, precum şi faptul că în acest

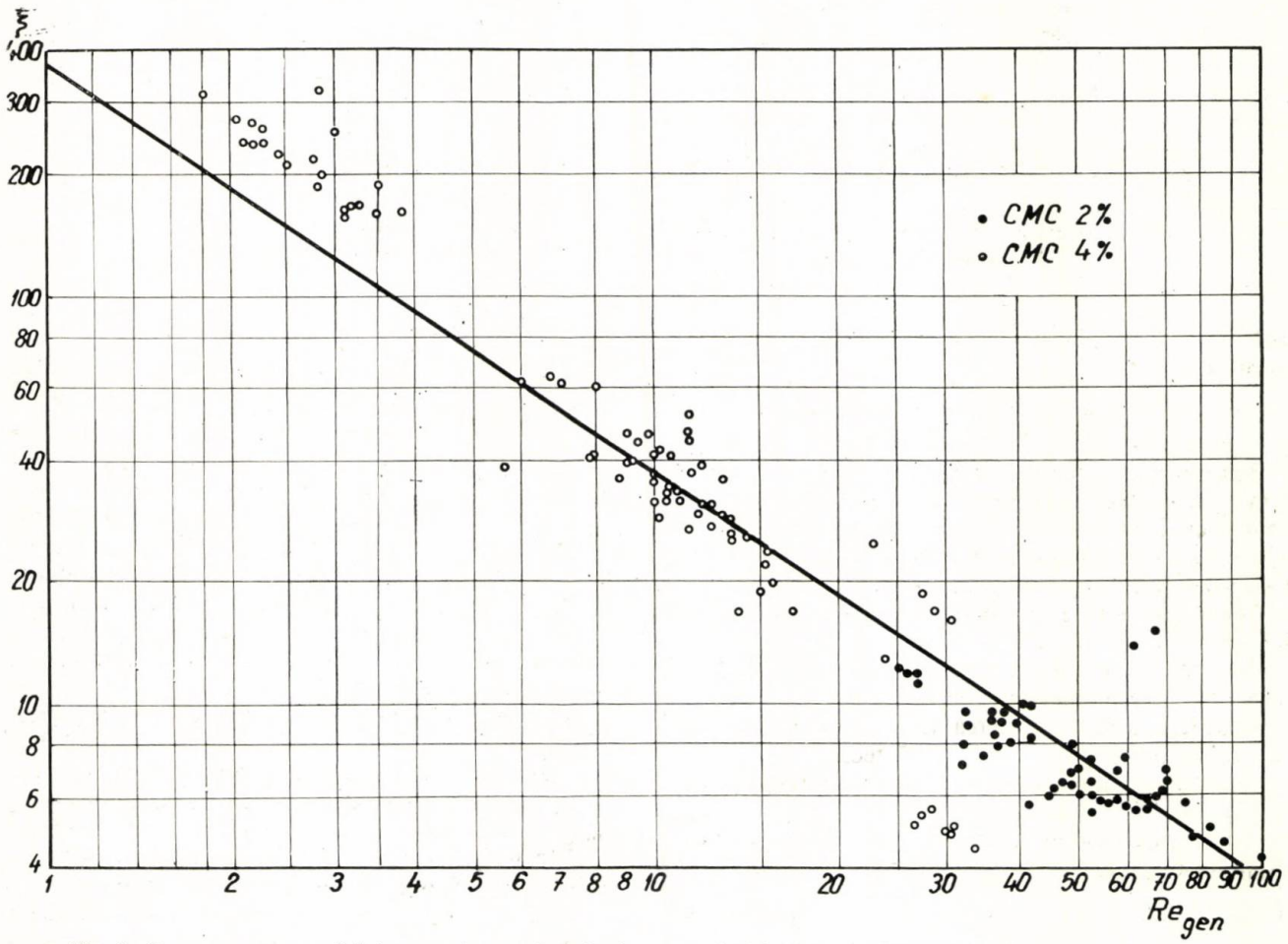


Fig. 8. Reprezentarea grafică în coordonate logaritmice a corelaţiei dintre coeficientul de frecare şi criteriul de curgere Re_{gen} pentru curgerea bulelor de aer în soluţia de C.M.C. în apă.

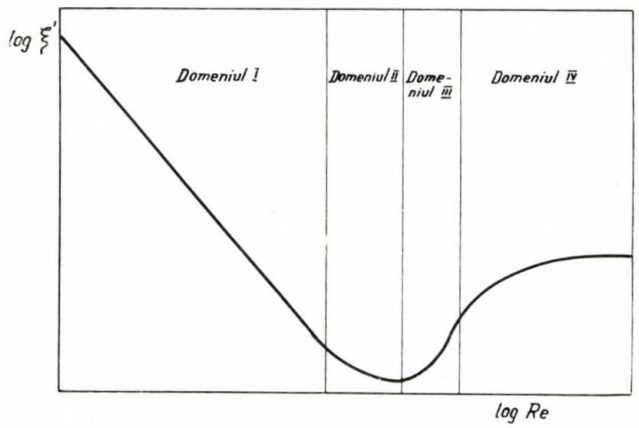


Fig. 9. Domeniile de curgere pentru curgerea bulelor de gaz în lichide newtoniene.

domeniu începe o creştere aproape bruscă a coeficientului de frecare este interpretat ca o trecere de la curgerea laminară la curgerea turbulentă. Domeniul al III-lea este caracteristic numerelor Reynolds cuprinse între 750 şi 1350.

Domeniul al IV-lea. În acest domeniu, predomină bulele de dimensiuni mari avînd forma de ciupercă neregulată sau de calotă sferică cu o mişcare rectilinie. Valorile criteriului Reynolds sînt mai mari decît 1350.

În mod analog şi pentru cazul curgerii bulelor de gaz în lichide nenewtoniene există mai multe domenii de curgere, dar în lucrarea de faţă s-a studiat numai domeniul corespunzător valorilor criteriului Reynolds pînă la 100. În limitele domeniului studiat, s-a constatat o variaţie liniară a coeficientului de frecare cu criteriul Reynolds (fig. 8). Stabilirea ecuaţiei dreptei ce descrie această variaţie s-a efectuat pe baza datelor experimentale reprezentate în figura 8.

Pentru cazul ideal al bulelor sferice relaţia teoretică care exprimă legătura dintre coeficientul de frecare şi criteriul Re_{gen} a fost dată în ecuaţia (11). Abaterea de la forma perfect sferică a bulelor de gaz la curgerea în lichide nenewtoniene se concretizează prin relaţii particulare ale coeficientului de frecare şi ale criteriului Reynolds. Astfel, dependenţa stabilită experimental (fig. 8) pentru curgerea bulelor de aer în soluţii de C.M.C. în apă este descrisă de ecuaţia:

$$\xi' = \frac{350}{Re_{gen}} \qquad (24)$$

ceea ce denotă faptul că forma bulei este mult modificată faţă de o sferă ideală. Această modificare a formei bulei se poate explica ca şi în cazul curgerii bulelor de gaz în lichide newtoniene prin formarea inelelor lui Hadamard, dar şi aici intervin forţele de inerţie, care duc la creşterea valorii coeficientului de frecare, faţă de valoarea stabilită teoretic.

La regimuri de curgere mai mari, bulele au forma de elipsoid de revoluţie, aplatizarea fiind mai pronunţată pe faţa inferioară (datorită presiunii hidrostatice mai mari) sau formă de ciupercă neregulată. Cu creşterea diametrului, bulele izolate tind spre o formă bine definită de calotă sferică. Acest domeniu de curgere al bulelor, însă, nu constituie obiectul lucrării de faţă.

Concluzii

1. În lucrarea de faţă s-a studiat formarea şi curgerea bulelor de gaz în lichide nenewtoniene (soluţii de C.M.C. în apă cu concentraţia de 2 şi 4%) pentru un domeniu de curgere pînă la Reynolds egal cu 100, folosind diuze de formare a bulelor de aer cu diametre diferite ale orificiului.

2. S-a cercetat comportarea reologică a lichidelor utilizate şi s-au determinat valorile indicelui de curgere şi a indicelui de consistenţă, precum şi energia de activare a curgerii atît la tensiune de forfecare constantă, cît şi la viteză de forfecare constantă.

3. S-a dedus ecuaţia dependenţei coeficientului de frecare cu numărul lui Reynolds, pentru un domeniu pînă la valori ale criteriului Re_{gen} egal cu 100, stabilindu-se că există o variaţie liniară între aceste mărimi, în coordonate logaritmice.

Notaţii

A — constantă;
B — constantă;
d — diametrul bulei de gaz, cm;
E — energia de activare a curgerii, kcal/mol;
E_τ — energia de activare a curgerii la tensiune de forfecare constantă;
$E_{\dot\gamma}$ — energia de activare a curgerii la viteză de forfecare constantă;
K — indicele de consistenţă;
K' — mărime de finităde ecuaţia (9);
n — indicele de curgere;
n' — mărime definită de ecuaţia (9);
m — constantă;
g — acceleraţia gravitaţională, cm/s^2;
T — temperatura, °K;
v — viteza ascensională a bulelor, cm/s;
V_b — volumul bulelor, cm^3
D_s — debitul de curgere a bulelor, cm^3/s;
ξ — coeficientul de frecare, adimensional definit de ecuaţia (1);
$\dot\gamma$ — viteza de forfecare, s^{-1};
τ — tensiunea de forfecare, dyn/cm^2;
η_l — viscozitatea fazei lichide, dyn.s/cm^2;
ρ_l — densitatea fazei lichide, g/cm^3;
ρ_g — densitatea fazei gazoase, g/cm^3;
ξ' — coeficient de frecare definit de ecuaţia (15).

Bibliografie

1. Kumar, R. şi Kuloor, N. R., Advances in chemical engineering **8**, Academic Press, New-York, London, 1970.
2. Subramaniyan, V. şi Kumar, R. Tech. Rept. nr. 5. Indien Inst. of Science Bangalore India 1967.
3. Kumar, R. şi Kuloor, N. R. Chem Technik, nr. 2, 1967, p. 78.
4. Ramakrishnan, S., Kumar, R., şi Kuloor, N. R., Chem. Engn. Sci, **24**, 1969, p. 731.
5. Ramakrishnan, S., Kumar, R., şi Kuloor, N. R. Chem. Engn. Sci. **24**, 1969, p. 749.
6. Kumar, R. şi Kuloor, N. R. Chem. Technik, **19**, 1967, p. 733.
7. Davidson, J. F. şi Schuler, B.O. Trans, Inst. Chem. Engrs. (London), **38**, 1960, p. 335.
8. Satyanarayan, A., Kumar, R. şi Kuloor, N. R., Chem. Technik, **19**, 1967, p. 633.
9. Mc Kelvey, M. J. Polymer Processing, Ed. John Wiley and Sons, Inc. New-York, London, 1962.
10. Skelland, A. H. P. Non-newtonian Flow and heat transfer, Ed. John Wiley and Sons. Inc. New-York-London-Sydney, 1967.
11. Bestul, A. B. şi Belcher, H. V. J. Appl. Phys., **24**, 1953, p. 696.
12. Smigelschi, O. Teză de dizertaţie, Institutul politehnic — Bucureşti, 1965.

Mioara Filipescu-Ţeculescu

MIŞCAREA ONDULATĂ A FILMELOR SUBŢIRI DE LICHID

Începînd cu Friedman şi Miller ([1], mulţi autori au observat că la suprafaţa liberă a unui film subţire de lichid care curge pe o suprafaţă netedă verticală apar valuri. Structura acestui film de lichid este foarte complexă. Tailby Portalski [2] Stainthorp şi Allen [3], studiind detaliat, cu metode fotografice, suprafaţa liberă a filmului, au remarcat că valurile se formează la o anumită distanţă faţă de punctul de alimentare şi că îşi pierd din regularitate după un anumit parcurs. În vecinătatea punctului de început al mişcării ondulate există o regiune a valurilor comparativ regulate, care poate fi folosită pentru determinarea unei lungimi de undă cu semnificaţia fizică uzuală. Pentru alte regiuni, şi în special pentru numere Reynolds mari, mişcarea nu mai este o mişcare periodică simplă, ci o mişcare rezultată din interacţiunea undelor de diferite lungimi de undă.

Prima tratare teoretică a problemei aparţine lui Kapitza [4, 5], care a emis ipoteza că grosimea filmului şi viteza sînt funcţii periodice de $(x - ct)$ şi a căutat soluţii de această formă pentru o ecuaţie aproximativă de mişcare. Problema a fost tratată, de asemenea, de Yih [6] şi de Benjamin [7], care au arătat, folosind teoria liniară a stabilităţii, că distribuţia vitezei obţinute de Nusselt pentru mişcarea laminară nu este stabilă la mici perturbaţii; această teorie nu dă însă nici o informaţie în legătură cu viteza mişcării stabile. Deşi tratarea teoretică a lui Kapitza poate fi aplicată numai în vecinătatea punctului de apariţie a valurilor, este singura metodă care dă informaţii în legătură cu distribuţia vitezei.

Ecuaţiile obţinute de Kapitza pentru grosimea filmului, pentru viteza de undă şi pentru lungimea de undă duc la valori de acelaşi ordin de mărime ca cele experimentale. Totuşi, teoria prezice o dependenţă a lungimii de undă de viteză şi o valoare constantă a raportului dintre viteza de undă şi viteza medie a lichidului, pe cînd experienţa arată că lungimea de undă este practic independentă de viteză, iar raportul dintre viteza de undă şi viteza medie descreşte cu creşterea vitezei medii a lichidului. Neconcordanţa dintre teorie şi experiment se poate datora presupunerii periodicităţii sau/şi aproximaţiilor făcute în calcul. La deducerea ecuaţiei aproximative de mişcare, Kapitza a făcut următoarele simplificări:

a) componenta vitezei, paralelă cu direcţia principală de curgere, a fost considerată că are o formă parabolică:

$$v_x = \frac{3\bar{v}(x,t)}{h}\left(y - \frac{y^2}{2h}\right), \qquad (1)$$

ca în expresia lui Nusselt, dar cu viteza medie $\bar{v}$, considerată funcţie de variabilele x şi t;

b) componenta transversală a vitezei a fost neglijată;

c) derivata $\partial^2 v_x/\partial x^2$ a fost, de asemenea, considerată nesemnificativă. Introducînd expresia (1) în ecuaţia Navier — Stokes şi mediind pe secţiunea transversală, Kapitza ajunge la o ecuaţie neliniară de mişcare, pe care o rezolvă prin liniarizare.

În cele ce urmează se va analiza o ecuaţie neliniară de mişcare, asemănătoare celei deduse de Kapitza folosind una dintre metodele mecanicii neliniare, şi anume, metoda medierii.

Ecuaţiile de bază

Mişcarea unui film de lichid pe un perete vertical este descrisă de ecuaţiile Navier-Stokes şi de ecuaţia de continuitate:

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x\frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_x}{\partial y} = g - \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} + \nu\left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}\right) \qquad (2)$$

$$\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x\frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_y}{\partial y} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y} + \nu\left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2}\right) \qquad (3)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \qquad (4)$$

Pentru grosimi de film suficient de mici, este posibil să se neglijeze termenul $\partial^2 v_x/\partial x^2$ în comparaţie cu termentul $\partial^2 v_x/\partial y^2$, precum şi toţi termenii din ecuaţia (3) care conţin v_y [8], ecuaţia (3) ducînd la $p = p(x)$.

Condiţiile limită care trebuie satisfăcute sînt:

a) egalitatea vitezelor la interfaţa solid-lichid;

b) egalitatea eforturilor unitare de forfecare şi a eforturilor unitare normale la interfaţa lichid-gaz;

c) suprafaţa liberă să fie o linie de curent.

Egalitatea vitezelor la interfaţa solid-lichid se exprimă prin ecuaţiile:

$$v_x = v_y = 0 \quad \text{pentru: } y = h.$$

Pentru grosimi mici de film, din egalitatea eforturilor unitare tangenţiale şi a eforturilor unitare normale se obţin ecuaţiile:

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = 0 \quad \text{pentru: } y = h \qquad (5)$$

$$p(x) - p_a = -\frac{\sigma}{\left[1 + \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2\right]^{3/2}}\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \approx -\sigma\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \qquad (6)$$

Condiția ca suprafața liberă să fie o linie de curent duce la:

$$v_y = \frac{\partial h}{\partial t} + v_x \frac{\partial h}{\partial x} \quad \text{pentru: } y = h \tag{7}$$

Neglijînd $\partial^2 v_x / \partial x^2$ și folosind ecuația (6) pentru p, ecuația (2) devine:

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = g + \frac{\sigma}{\rho} \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} + \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \tag{8}$$

Folosind aproximația parabolică pentru v_x și mediind în raport cu y, ecuația (8) capătă forma:

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \frac{9}{10} \bar{v} \frac{\partial \bar{v}}{\partial x} = \frac{\sigma}{\rho} \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} - \frac{3 \nu \bar{v}}{h^2} + g \tag{9}$$

Din ecuația de continuitate (4) se obține, pentru $y = h$, ecuația:

$$v_y = -\int_0^h \frac{\partial v_x}{\partial x} dy = -\frac{\partial}{\partial x} \int_0^h v_x dy + v_x \frac{\partial h}{\partial x}$$

care, ținînd cont de ecuația (7), duce la:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \int_0^h v_x dy \equiv -\frac{\partial}{\partial x} (\bar{v} h). \tag{10}$$

Considerînd valuri cu lungime de undă mare, pentru lungimea filmului se poate folosi, ecuația:

$$h = h_o (1 + \varphi) \tag{11}$$

în care h_o este valoarea medie a lui h, iar $h_o \varphi$, abaterea de la această valoare medie.

Presupunerea că φ și $\bar{v}$ sînt funcții numai de $(x - ct)$ permite să se scrie:

$$\frac{\partial}{\partial t} = -c \frac{\partial}{\partial x}, \tag{12}$$

iar ecuațiile (9) și (10) devin:

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} - \frac{9}{10} \frac{\bar{v}}{c} \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} = -\frac{\sigma}{\rho} \frac{1}{c^3} \frac{\partial^3 h}{\partial t^3} - \frac{3 \nu \bar{v}}{h^2} + g \tag{13}$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{1}{c} \frac{\partial (\bar{v} h)}{\partial t} = 0 \tag{14}$$

Din ecuația (14), prin integrare, se obține:

$$\bar{v} = \frac{c\varphi + v_o}{1 + \varphi} \tag{15}$$

în care v_o reprezintă viteza medie pentru o secțiune transversală cu grosimea h_o.

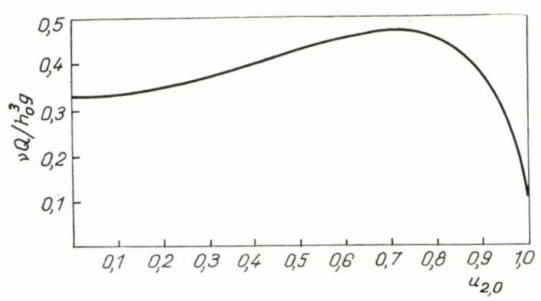


Fig. 1. $\frac{\nu Q}{h_0^3 g}$ funcție de $u_{2,0}$

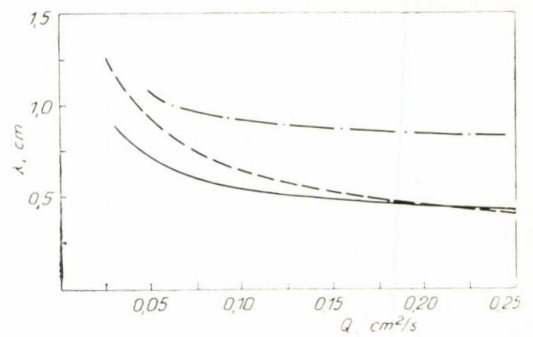


Fig. 2 a. λ funcție de Q pentru apă:
—.—.—.— valori experimentale; — — — — valori calculate cu ajutorul ecuației (39), folosind pentru $u_{2,0}$ valoarea 0,46; ——— valori calculate cu ajutorul ecuației (39) folosind pentru $u_{2,0}$ curba experimentală.

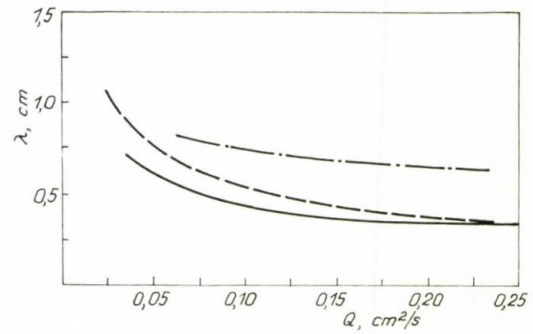


Fig. 2 b. λ funcție de Q, pentru alcool etilic:
—.—.—.— valori experimentale; — — — — valori calculate cu ajutorul ecuației (39) folosind pentru $u_{2,0}$ valoarea 0,46; ——— valori calculate cu ajutorul ecuației (39) folosind pentru $u_{2,0}$ curba experimentală.

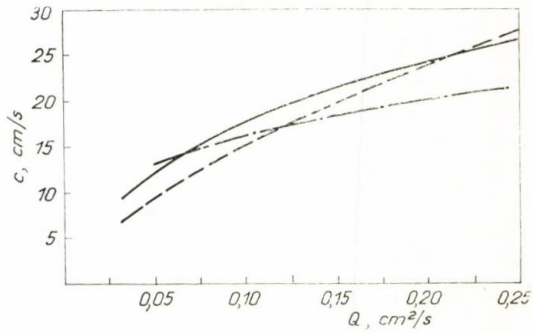


Fig. 3 a. c funcție de Q pentru apă:
—.—.—.— valori experimentale; — — — — valori calculate cu ajutorul ecuației (40) folosind pentru $u_{2,0}$ valoarea 0,46; ——— valori calculate cu ajutorul ecuației (40) folosind pentru $u_{2,0}$ curba experimentală.

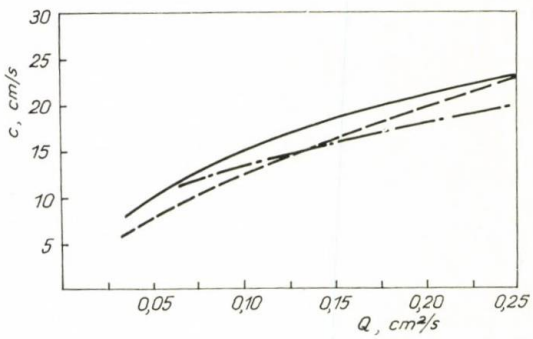


Fig. 3 b. c funcție de Q pentru alcool etilic:
—.—.—.— valori experimentale; — — — — valori calculate cu ajutorul ecuației (40) folosind pentru $u_{2,0}$ valoarea 0,46; ——— valori calculate cu ajutorul ecuației (40) folosind pentru $u_{2,0}$ curba experimentală.

Eliminînd $\bar{v}$ între eucațiile (13) și (15), se obține:

$$\frac{d^3\varphi}{dt^3} + \frac{c^2 v_o^2 \rho}{\sigma h_o} R_1 \frac{d\varphi}{dt} =$$

$$= \frac{c^2 v_o^2 \rho}{\sigma h_o} R_1 f_1(\varphi) \frac{d\varphi}{dt} - \frac{3\rho\nu v_o c^3}{h_o^3 \sigma} f_2(\varphi) + \frac{g\rho c^3}{\sigma h_o} \quad (16)$$

în care:

$$R_1 \equiv \left(\frac{c}{v_o}\right)^2 - \frac{19}{10}\frac{c}{v_o} + \frac{9}{10} \quad (17)$$

$$R_2 \equiv \frac{1}{10}\left[\left(\frac{c}{v_o}\right)^2 - \frac{c}{v_o}\right] \quad (18)$$

$$f_1(\varphi) \equiv 1 - \frac{1 + \frac{R_2}{R_1}\varphi}{(1+\varphi)^3} \quad (19)$$

$$f_2(\varphi) \equiv \frac{1 + \frac{c}{v_o}\varphi}{(1+\varphi)^3} \quad (20)$$

Introducînd variabila adimensională:

$$\tau = tcv_o \left(\frac{\rho}{\sigma h_o}\right)^{1/2} R_1^{1/2} \quad (21)$$

ecuația (16) poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{d^3\varphi}{d\tau^3} + \frac{d\varphi}{d\tau} = f_1(\varphi)\frac{d\varphi}{d\tau} - 3bR_1^{-3/2} f_2(\varphi) +$$

$$+ eR_1^{-3/2} \equiv f\left(\varphi, \frac{d\varphi}{d\tau}\right) \quad (22)$$

în care:

$$b \equiv \frac{\sigma^{1/2}\nu}{h_o^{3/2} v_o^2 \rho^{1/2}} \quad \text{și:} \quad e \equiv \frac{g\sigma^{1/2} h_o^{1/2}}{v_o^3 \rho^{1/2}} \quad (23)$$

Termenii neliniari au fost separați în partea dreaptă. În tratarea lui Kapitza, soluția periodică se obține dintr-o formă liniarizată a unei ecuații asemănătoare ecuației (22). În lucrarea de față soluția periodică va fi obținută cu ajutorul metodei medierii [9].

Soluția periodică

În cele ce urmează funcția f, care include termenii neliniari, va fi considerată ca o mică perturbație.

În scopul de a obține ecuații în forma standard, formă adecvată metodei medierii, ecuația (22) va fi scrisă sub următoarea formă echivalentă:

$$\dot{x}_1 = x_2$$
$$\dot{x}_2 = x_3$$
$$\dot{x}_3 = -x_2 + f(x_1, x_2) \quad (24)$$

în care:

$$x_1 = \varphi \quad (25)$$

Se face schimbarea de variabile:

$$x_1 = u_1 + u_2 \cos\psi$$
$$x_2 = -u_2 \sin\psi$$
$$x_3 = -u_2 \cos\psi \quad (26)$$

sugerată de forma soluției sistemului de ecuații neperturbat:

$$\dot{x}_1 = x_2$$
$$\dot{x}_2 = x_3$$
$$\dot{x}_3 = -x_2$$

echivalent cu ecuația $\dddot{\varphi} + \dot{\varphi} = 0$

Introducînd (26) în (24), se obține:

$$\dot{u}_1 = f(x_1, x_2)$$
$$\dot{u}_2 = -f(x_1, x_2)\cos\psi$$
$$\dot{\psi} = 1 + \frac{f(x_1, x_2)}{u_2}\sin\psi \quad (27)$$

Din (27), prin împărțirea primelor două ecuații la cea de a treia, rezultă, în prima aproximație, în raport cu f:

$$\frac{du_1}{d\psi} = f(u_1 + u_2\cos\psi, -u_2\sin\psi)$$
$$\frac{du_2}{d\psi} = -f(u_1 + u_2\cos\psi, -u_2\sin\psi)\cos\psi \quad (28)$$

Ecuațiile (28) au forma standard. Metoda medierii constă în înlocuirea termenilor din partea dreaptă a ecuațiilor (28) cu valorile lor medii:

$$\frac{du_1}{d\psi} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} f(u_1 + u_2\cos\psi, -u_2\sin\psi)\, d\psi$$
$$\frac{du_2}{d\psi} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} f(u_1 + u_2\cos\psi, -u_2\sin\psi)\cos\psi\, d\psi \quad (29)$$

Prin efectuarea integralelor, se obține:

$$\frac{du_1}{d\psi} = 3bR_1^{-3/2}\left\{\frac{e}{3b} - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{2}\frac{2\left(1 + \frac{c}{v_o}u_1\right)(1+u_1)^2 - \left(3\frac{c}{v_o} - 1 + 2\frac{c}{v_o}u_1\right)u_2^2}{[(1+u_1)^2 - u_2^2]^{5/2}}\right\} \quad (30)$$

$$\frac{du_2}{d\psi} = \frac{3b}{2}R_1^{-3/2}\frac{u_2\left[\left(\frac{c}{v_o} - 3 - 2\frac{c}{v_o}u_1\right)(1+u_1) + 2\frac{c}{v_o}u_2^2\right]}{[(1+u_1)^2 - u_2^2]^{5/2}} \quad (31)$$

Soluția periodică căutată corespunde la valori staționare ale variabilelor u_1 și u_2. Ținînd cont că valoarea staționară a lui u_1 trebuie să fie zero (datorită faptului că $\bar{\varphi} = o$), ecuațiile (30),și (31) duc la:

$$2 - 3\frac{c}{v_o}u_{2,0}^2 + u_{2,0}^2 - \frac{2}{3}\frac{e}{b}\left(1 - u_{2,0}^2\right)^{5/2} = 0 \quad (32)$$

$$\frac{c}{v_o} - 3 + 2\frac{c}{v_o}u_{2,0}^2 = 0 \quad (33)$$

Din ecuația (33) se obține:

$$\frac{c}{v_o} = \frac{3}{1 + 2u_{2,0}^2} \quad (34)$$

Eliminînd c/v_o între (32) și (33) ținînd seama că:

$$\frac{b}{e} = \frac{\nu v_o}{h^2 g}$$

și:

$$Q \equiv \overline{v}\, h = v_o h_o$$

rezultă:

$$\frac{\nu Q}{h g} = \frac{1}{2}(1 - u_{2,0})^{1/2}(1 + 2\, u_{2,0}^2) \qquad (35)$$

Ecuația (35) este reprezentată în figura 1.

Pentru frecvența ω definită de:

$$\omega = \frac{d\psi}{dt},$$

ultima ecuație (27), în care partea dreaptă este înlocuită prin valoarea sa medie:

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\left[1 + \frac{1}{u_{2,0}} f(u_{2,0}\cos\psi, -u_{2,0}\sin\psi)\sin\psi\right] d\psi$$

duce la:

$$\omega = 1{,}2\left(\frac{\rho}{\sigma}\right)^{1/2}\left(\frac{g}{\nu}\right)^{5/6} Q^{7/6} F(u_{2,0}) \qquad (36)$$

în care:

$$F(u_{2,0}) = \frac{0{,}5\, u_{2,0}^2\left(4{,}2 - 7{,}8\, u_{2,0}^2 + 3{,}6\, u_{2,0}^4\right)\left[1 + \left(1 - u_{2,0}^2\right)^{3/2}\right] + 0{,}6\left[1 - \left(1 - u_{2,0}^2\right)^{5/2}\right] + 0{,}9\, u_{2,0}^4 - 1{,}5\, u_{2,0}^2}{u_{2,0}^2\left(1 - u_{2,0}^2\right)^{13/12}\left(1 + 2\, u_{2,0}^2\right)^{7/6}\left(4{,}2 - 7{,}8\, u_{2,0}^2 + 3{,}6\, u_{2,0}^4\right)^{1/2}} \qquad (37)$$

Pentru numărul de undă, pentru lungimea de undă și pentru viteza de undă se obțin expresiile:

$$k = 0{,}576\left(\frac{g\rho}{\nu\sigma}\right)^{1/2} Q^{1/2}\, x$$

$$\times \frac{0{,}5\, u_{2,0}^2\left(4{,}2 - 7{,}8\, u_{2,0}^2 + 3{,}6\, u_{2,0}^4\right)\left[1 + \left(1 - u_{2,0}^2\right)^{3/2}\right] + 0{,}6\left[1 - \left(1 - u_{2,0}^2\right)^{5/2}\right] + 0{,}9\, u_{2,0}^4 - 1{,}5\, u_{2,0}^2}{u_{2,0}^2\left(1 - u_{2,0}^2\right)^{5/4}\left(1 + 2\, u_{2,0}^2\right)^{1/2}\left(4{,}2 - 7{,}8\, u_{2,0}^2 + 3{,}6\, u_{2,0}^4\right)^{1/2}} \qquad (38)$$

$$\lambda = 10{,}9\left(\frac{\nu\sigma}{g\rho}\right)^{1/2} Q^{-1/2} X$$

$$x \frac{u_{2,0}^2\left(1 - u_{2,0}^2\right)^{5/4}\left(1 + 2\, u_{2,0}^2\right)^{1/2}\left(4{,}2 - 7{,}8\, u_{2,0}^2 + 3{,}6\, u_{2,0}^4\right)^{1/2}}{0{,}5\, u_{2,0}^2\left(4{,}2 - 7{,}8\, u_{2,0}^2 + 3{,}6\, u_{2,0}^4\right)\left[1 + \left(1 - u_{2,0}^2\right)^{3/2}\right] + 0{,}6\left[1 - \left(1 - u_{2,0}^2\right)^{5/2}\right] + 0{,}9\, u_{2,0}^4 - 1{,}5\, u_{2,0}^2} \qquad (39)$$

și respectiv,

$$c = 2{,}08\left(\frac{g}{\nu}\right)^{1/2} Q^{2/3}\frac{\left(1 - u_{2,0}^2\right)^{1/6}}{\left(1 + 2\, u_{2,0}\right)^{2/3}} \qquad (40)$$

Analiza stabilității la mici perturbații a soluțiilor staționare nu dă un răspuns ferm, deoarece părțile reale ale ecuației caracteristice sînt nule.

Ecuațiile stabilite conțin un parametru care nu poate fi prezis de teorie. S-a propus ca acest parametru să fie amplitudinea $u_{2,0}$. O dificultate similară a apărut, de asemenea, și în tratarea lui Kapitza. Pentru a determina valoarea parametrului $u_{2,0}$, Kapitza a folosit principiul minimumului energiei vîscoase disipate. În acest mod, el a obținut, pentru $u_{2,0}$, valoarea 0,7; pe baza altor considerații (care por fi încă discutate) valoarea de 0,7 s-a micșorat la 0,46. Experiențele efectuate de K a p i t z a [10] arată, însă, că amplitudinea $u_{2,0}$ nu este o constantă; ea depinde de Q și tinde către 0,46, pentru valori ale lui Q suficient de mari.

În lucrarea de față se vor calcula lungimea de undă și viteza de undă, în două moduri:

1) folosind valori experimentale pentru $u_{2,0}$ [10];

2) folosind valoarea constantă 0,46.

Rezultatele sînt reprezentate în figurile 2 și 3. În ceea ce privește lungimea de undă, calitativ, concordanța cu experiența este mai bună, cînd se ia $u_{2,0} = u_{2,0}(Q)$, în timp ce cantitativ concordanța cu experiența este mai bună, cînd se ia $u_{2,0} = 0{,}46$. Pentru viteza de undă concordanța cu experiența este mai puțin bună, cînd se consideră dependența reală de Q. Trebuie să se menționeze că reprezentările grafice calculate pentru $u_{2,0} = 0{,}46$ nu diferă esențial de cele care se obțin cu ajutorul ecuației lui Kapitza.

Ecuațiile prezentate în lucrarea de față nu duc la rezultate mai bune decît cele propuse de Kapitza, însă ele au fost obținute folosind un procedeu neliniar unitar.

Este posibil să se dea o semnificație fizică simplă ecuației (35), obținută, cu ajutorul medierii, deoarece ea poate fi obținută și prin egalarea valorii medii a energiei vîscoase disipate cu lucrul mecanic datorat gravitației.

Valoarea medie a energiei vîscoase disipate este:

$$E = \mu\int_0^h\left(\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)^2 dy = \frac{3\mu v_o^2}{h_o}\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\left(1 + \frac{c}{v_o}\varphi\right)^2}{(1 + \varphi)^3}\, d\psi =$$

$$= \frac{3\,\mu Q^2}{h_o^3}\,\frac{2 + \left[1 - 6\,\frac{c}{v_o} + \left(\frac{c}{v_o}\right)^2\right] u_{2,0}^2 + 2\left(\frac{c}{v_o}\right)^2 u_{2,0}^4}{2\left(1 - u_{2,0}^2\right)^{5/2}}$$

și, scriind egalitatea menționată, rezultă ecuația:

$$\frac{\nu Q}{h_o^3 g} = \frac{1}{3}\,\frac{2\left(1 - u_{2,0}^2\right)^{5/2}}{2 + \left[1 - 6\,\frac{c}{v_o} + \left(\frac{c}{v_o}\right)^2\right] u_{2,0}^2 + 2\left(\frac{c}{v_o}\right)^2 u_{2,0}^4}$$

care, cu ajutorul ecuației (34) pentru c/v_o, duce la ecuația (35).

Trebuie să se remarce faptul că este natural să existe egalitate între valoarea medie a energiei vîscoase disipate și lucrul mecanic datorat gravitației, deoarece numai în acest mod mișcarea ondulată nu se amortizează. O astfel de condiție a fost folosită de Kapitza pentru a obține o ecuație pentru h_o, în timp ce în prezenta lucrare este o consecință a tratării matematice.

NOTAȚII

b — cantitate definită de ecuația (23);
c — viteza de undă;
e — cantitate definită de ecuația (23);
E — valoarea medie a energiei vîscoase disipate;
f — funcție definită de ecuația (22);
f_1 — funcție definită de ecuația (19);
f_2 — funcție definită de ecuația (20);
E — cantitatea definită de ecuația (37);
g — accelerația gravitațională;
h — grosimea filmului de lichid;
h_o — valoarea medie a grosimii filmului de lichid;
k — numărul de undă;
p — presiune;
p_a — presiunea în gaz;
Q — media debitului volumetric pe unitatea de perimetru;
R_1 — cantitatea definită de ecuația (17);
R_2 — cantitate definită de ecuația (18);
t — timp;
u_1 — cantitate introdusă prin ecuația (26);
u_2 — amplitudine;
$u_{2,0}$ — valoarea staționară a lui u_2;
v_x — componenta vitezei după direcția x;
v_y — componenta vitezei după direcția y;
v — valoarea medie a lui $\bar{v}_x$ în raport cu y;
v_o — viteza medie pentru o secțiune transversală cu grosimea h_o;
x — distanța de-a lungul peretelui;
y — distanța de la perete;
$\varphi = (h - h_o)/h_o$;
$\dot{\varphi} = d\varphi/d\tau$;
$\ddot{\varphi} = d^2\varphi/d\tau^2$;
$\dddot{\varphi} = d^3\varphi/d\tau^3$;
λ — lungimea de undă;
ν — viscozitatea cinematică;
μ — viscozitatea dinamică;
ω — frecvența;
ψ — unghiul fazei;
σ — tensiune superficială;
τ — timp adimensional [definit de ecuația (21)].

Bibliografie

1. Friedman, S. J. și Miller, C O. Ind. Eng. Chem., **33**, 1941, p. 885.
2. Tailby, S. R. și Portalski, S. Trans. Chem. Engrs (London), **40**, 1962, p. 114.
3. Stainthorp, F. P. și Allen, J. M. Trans. Inst. Chem. Engrs (London), **43**, 1965, p. 85.
4. Kapitza, P. L. Eksper. Teor. Fiz., **18**, 1948, p. 3.
5. Levich, V. O. Physicochemical Hydrodynamics, N. J., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1962.
6. Yih, C. S. Phys. Fluid, **6**, 1963, p. 321
7. Benjamin, T. B. Fluid Mech., **2**, 1957, p. 554
8. Berbente, C. P. și Ruckenstein, E. A. I. Ch. E. J., **14** 1968 p. 772.
9. Bogoluibov, N. N. și Mitropolski, J. A., Moscova, Gos. izd. fiz. — mat. lit., 1963.
10. Kapitza, P. L. și Kapitza, S. P. J. Eksper. Teor. Fiz., **19**, 1949, p. 105.

V. Radcenco

Stabilirea expresiei randamentului exergetic al detentoarelor cu piston şi turbodetentoarelor utilizate în tehnica temperaturilor joase

Detentoarele cu piston şi turbodetentoarele au rolul de a realiza un efect frigorific de scădere a temperaturii gazului prin destinderea adiabată a acestuia, însoţită de evacuarea în exterior a energiei, sub formă de lucru mecanic.

Apariţia detentoarelor în urma altor maşini termice şi frigorifice a fost însoţită nu numai de împrumutarea trăsăturilor constructive şi funcţionale ale acestor maşini, ci şi a unor noţiuni proprii, printre care se numără, în primul rînd, cea de randament. Pentru aprecierea efectului frigorific al maşinilor detentoare, în teoria şi proiectarea acestor maşini este utilizat randamentul adiabatic care compară căderea reală de entalpie, Δi, a gazului care a evoluat în detentor cu cea care s-ar fi putut obţine prin destinderea adiabată, reversibilă, în acelaşi interval de presiuni, Δi_s:

$$\eta_{ad} = \frac{\Delta i}{\Delta i_s} \tag{1}$$

Randamentul adiabatic, definit în acelaşi mod ca şi randamentul intern al turbinelor, prezintă unele trăsături negative care se manifestă mai ales atunci cînd se pune problema comparării performanţelor detentoarelor care lucrează la nivele diferite de temperatură. De asemenea, η_{ad} nu permite corelarea economicităţii detentorului cu pierderile cauzate de ireversibilitatea proceselor sale de lucru.

Pentru eliminarea dezavantajelor menţionate, au fost propuse, pînă în prezent, numeroase criterii de apreciere a efectului frigorific al maşinilor detentoare

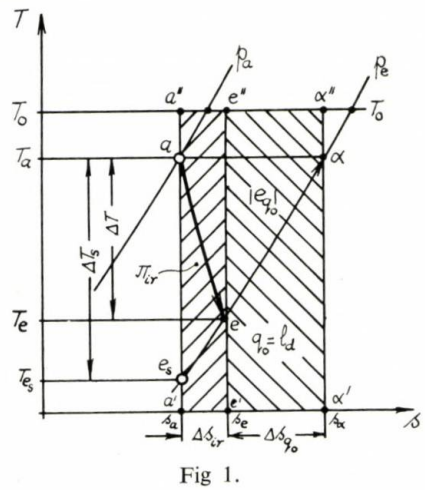


Fig 1.

[3]. În continuare, se prezintă un nou punct de vedere în această problemă care are la bază concepţia potrivit căreia efectul principal al detentorului este efectul frigorific şi nu cel mecanic.

Cazul destinderii gazului ideal

Pentru a simplifica prezentarea, se consideră, în prima etapă, un detentor izolat adiabat în care evoluează un gaz ideal. După cum rezultă din figura 1, starea iniţială a gazului aflat în conducta de admisie a detentorului este precizată de punctul a, la intersecţia izobarei p_a şi izotermei T_a inferioară izotermei mediului ambiant T_0.

Datorită ireversibilităţii proceselor de lucru, entropia gazului care evoluează în detentor creşte cu Δs_{ir}. La ieşirea din detentor, gazul cu starea e este caracterizat prin presiunea p_e şi temperatura T_e, superioară temperaturii T_{e_s}, corespunzătoare unei destinderi izentropice în acelaşi interval de presiuni $\pi = \frac{p_a}{p_e}$. Deci, în cazul gazului ideal, randamentul adiabatic se obţine raportînd căderile de temperatură ΔT şi ΔT_s:

$$\eta_{ad} = \frac{\Delta T}{\Delta T_s} = \frac{T_a - T_e}{T_s - T_{es}} = \frac{1 - \frac{T_e}{T_a}}{1 - \pi^{\frac{1-\varkappa}{\varkappa}}} \tag{2}$$

$\varkappa$ fiind exponentul adiabatic al gazului.

Pentru definirea randamentului exergetic, se aplică, iniţial, ecuaţia de bilanţ energetic detentorului considerat izolat adiabat:

$$\Delta i + l_d = 0 \tag{3}$$

unde $\Delta i = i_e - i_a$ reprezintă scăderea entalpiei gazului în detentor, iar l_d — lucrul mecanic tehnic efectuat de gaz.

Detentorul fiind izolat adiabat, entropia gazului creşte numai ca urmare a ireversibilităţii interne a proceselor de lucru:

$$\Delta s = \Delta s_{ir} \tag{4}$$

unde $\Delta s = s_e - s_a$ reprezintă creşterea entropiei gazului în detentor.

Pierderea provocată de ireversibilitatea internă a unui proces adiabat este precizată de teorema Gouy-Stodola:

$$\pi_{ir} = T_0 \cdot \Delta s_{ir} \tag{5}$$

Pe baza relațiilor (3, 5) rezultă:

$$\Delta i - T_o \cdot \Delta s + l_d + T_o \cdot As_{ir} = 0 \qquad (6)$$

Observînd că $\Delta e = e_e - e_a = \Delta i - T_o \cdot \Delta s$ reprezintă variația exergiei gazului în detentor, se obține:

$$\Delta e + l_d + \pi_{ir} = 0 \qquad (7)$$

Pentru prelucrarea relației (7), se recurge la un nou mod de exprimare a variației de exergie care, în cazul gazului ideal, este următoarea:

$$\Delta e = i_e - i_a - T_o (s_e - s_a) = c_p (T_e - T_a) - T_o \left(c_p \ln \frac{T_e}{T_a} - \right.$$

$$\left. - R \ln \frac{p_e}{p_a} \right) = \left[c_p (T_e - T_a) - T_o c_p \ln \frac{T_e}{T_a} \right] + RT_o \ln \frac{p_e}{p_a}$$

Deoarece $T_e < T_a$ și $p_e < p_a$ se constată că:

$$\Delta e = \left[T_o c_p \ln \frac{T_a}{T_e} - c_p (T_a - T_e) \right] - RT_o \ln \frac{p_a}{p_e} \qquad (8)$$

Se observă că primul termen reprezintă, de fapt, valoarea absolută a exergiei căldurii e_{q_o} preluate de gaz în procesul izobar de încălzire $e - \alpha$ (fig. 1) de la temperatura T_e la T_a; se notează cu:

$$q_o = c_p (T_a - T_e) = \text{aria } e'e\,\alpha\alpha' \qquad (9)$$

puterea frigorifică specifică a gazului;

$$\Delta s_{q_o} = c_p \ln \frac{T_a}{T_e} = s_\alpha - s_e = \overline{e'\alpha'} \qquad (10)$$

creșterea entropiei gazului corespunzătoare lui q_o.

Rezultă imediat că:

$$T_o c_p \ln \frac{T_a}{T_e} = T_o \cdot \Delta s_{q_o} = \text{aria } e'e''\alpha''\alpha' \qquad (11)$$

În consecință:

$$| e_{q_o} | = -e_{q_o} = T_o \cdot \Delta s_{q_o} - q_o = \text{aria } e''\, e\,\alpha\,\alpha'' \qquad (12)$$

Cel de-al doilea termen al expresiei (8) are semnificația lucrului mecanic izotermic de destindere la temperatura T_o a mediului ambiant:

$$l_{T_o} = RT_o \ln \frac{p_a}{p_e} = \text{aria } a'a''\alpha''\alpha' \qquad (13)$$

Rezultă, deci, că scăderea exergiei gazului care evoluează în detentor se poate scrie sub forma:

$$\Delta e = | e_{q_o} | - l_{T_o} \qquad (14)$$

Corelînd relațiile (7) și (14), se ajunge la următoarea ecuație:

$$l_{T_o} = | e_{q_o} | + l_d + \pi_{ir} \qquad (15)$$

Trebuie remarcat că, în ipoteza detentorului adiabat, puterea frigorifică q_o este numeric egală cu lucrul mecanic l_d al gazului:

$$l_d = -\Delta i = i_a - i_e = c_p (T_a - T_e) = q_o = \text{aria } e'e\,\alpha\alpha' \qquad (16)$$

În aceste condiții, ecuația (15) capătă o semnificație fizică și grafică precisă, și anume: lucrul mecanic izotermic l_{T_o} de destindere la temperatura mediului ambiant se regăsește parțial în efectul frigorific util materializat prin exergia puterii frigorifice $| e_{q_o} |$, în efectul mecanic l_d, restul servind la acoperirea pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă π_{ir} a proceselor de lucru ale detentorului.

Pe baza ecuației (15), se ajunge la definirea unui randament exergetic care pune pe primul plan efectul frigorific al detentorului sub ambele sale aspecte, cantitativ și calitativ:

$$\eta_{ex} = \frac{| e_{q_o} |}{l_{T_o}} = 1 - \left(\frac{l_d}{l_{T_o}} + \frac{\pi_{ir}}{l_{T_o}} \right) \qquad (17)$$

Notînd cu $\bar{l}_d = \frac{l_d}{l_{T_o}}$ și $\bar{\pi}_{ir} = \frac{\pi_{ir}}{l_{T_o}}$ ponderile lucrului mecanic produs de gaz și al pierderii provocate de ireversibilitate în lucrul mecanic izotermic l_{T_o}, rezultă:

$$\eta_{ex} = 1 - (\bar{l}_d + \bar{\pi}_{ir}) \qquad (18)$$

Rezută deci, că, în ipoteza gazului ideal, randamentul exergetic al unui detentor poate fi calculat cu ajutorul expresiei

$$\eta_{ex} = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \cdot \frac{\ln \frac{T_a}{T_e} - \frac{T_a}{T_o} \left(1 - \frac{T_e}{T_a} \right)}{\ln \pi} \qquad (19)$$

Spre deosebire de η_{ad}, randamentul exergetic ține seama atît de nivelul de temperatură T_a al gazului admis în raport cu T_o, cît și de pierderile provocate de ireversibilitate. Aceste pierderi se determină pe baza expresiei:

$$\pi_{ir} = T_o \cdot \Delta s_{ir} = T_o \left(c_p \ln \frac{T_e}{T_a} - R \ln \frac{p_e}{p_a} \right) =$$

$$= RT_o \left(\ln \pi - \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \ln \frac{T_a}{T_e} \right) \qquad (20)$$

Exemplul 1. Se consideră cazul unui detentor cu piston pentru aer ($\varkappa = 1{,}4$) caracterizat prin $\pi = 20$ și $\frac{T_e}{T_a} = 0{,}6$. Rezultă:

$$\eta_{ad} = \frac{1 - \frac{T_e}{T_a}}{1 - \pi^{\frac{1-\varkappa}{\varkappa}}} = \frac{1 - 0{,}6}{1 - 20^{\frac{1-1\cdot4}{1{,}4}}} = 0{,}695$$

a. Se presupune, inițial, că detentorul destinde aer de la $T_a = T_o = 293\ K$ adică $\frac{T_a}{T_o} = 1$; se obține:

$$\eta_{ex} = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \cdot \frac{\ln \frac{T_a}{T_e} - \frac{T_a}{T_o} \left(1 - \frac{T_e}{T_a} \right)}{\ln \pi} =$$

$$= \frac{1{,}4}{1{,}4-1} \cdot \frac{\ln \frac{1}{0{,}6} - (1-0{,}6)}{\ln 20} = 0{,}13$$

$$l_{T_o} = RT_o \ln \pi = 0{,}287 \cdot 293 \cdot \ln 20 = 252 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$l_d = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} RT_a \left(1 - \frac{T_e}{T_a} \right) =$$

$$= \frac{1{,}4}{1{,}4-1} 0{,}287.293\ (1-0{,}6) = 118 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\pi_{ir} = RT_o\left(\ln\pi - \frac{\varkappa}{\varkappa-1}\ln\frac{T_a}{T_e}\right) =$$

$$= 0{,}287.293\left(\ln 20 - \frac{1{,}4}{1{,}4-1}\ln\frac{1}{0{,}6}\right) = 102\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Deci: $\bar{l}_d = \frac{l_d}{l_{T_o}} = \frac{118}{252} = 0{,}466$; $\bar{\pi}_{ir} =$

$$= \frac{\pi_{ir}}{l_{T_o}} = \frac{102}{252} = 0{,}404$$

Verificare: $\eta_{ex} = 1-(\bar{l}_d + \bar{\pi}_{ir}) = 1-(0{,}466 + 0{,}404) = 0{,}13$

b. Se consideră că detentorul cu piston destinde aer de la $T_a = 0{,}5\ T_o$ adică $\frac{T_a}{T_o} = 0{,}5\left(\pi = 20, \frac{T_e}{T_a} = 0{,}6\right)$;

rezultă: $\eta_{ad} = 0{,}695$; $\eta_{ex} = 0{,}363$; $l_d = 59\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$;

$$\pi_{ir} = 102\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}};\ \bar{l}_d = 0{,}233;\ \bar{\pi}_{ir} = 0{,}404$$

Bilanțurile exergetice care caracterizează cele două situații analizate sînt reprezentate în figura 2. Se desprind concluzii deosebit de interesante, și anume:

— randamentul exergetic al unui detentor care destinde gaz de la temperatura atmosferică este foarte redus (fig. 2, a), și anume, $\eta_{ex} = 13\%$, deoarece cea mai mare parte din lucrul mecanic l_{To} este pus în libertate tot sub formă de energie mecanică $\bar{l}_d = 46{,}6\%$, restul servind pentru acoperirea pierderilor cauzate de ireversibilitate $\bar{\pi}_{ir} = 40{,}4\%$; în această situație, trăsăturile de motor pneumatic ale detentorului sînt predominante, în raport cu cele de mașină frigorifică;

— reducerea temperaturii inițiale a gazului admis este însoțită de o micșorare a lucrului mecanic specific pus în libertate și de o creștere corespunzătoare a randamentului exergetic; astfel, dacă $T_a/T_o = 0{,}5$ (fig. 2, b), se ajunge la concluzia că $\bar{l}_d = 23{,}3\%$, iar $\eta_{ex} = 36{,}3\%$, ponderea pierderilor cauzate de ireversibilitate rămînînd aceeași:

— creșterea randamentului exergetic, definit pe baza relațiilor (17) și (19), o dată cu reducerea nivelului de temperatură al gazului admis duce la concluzia că utilizarea mașinilor detentoare pentru producerea frigului este rațională din punct de vedere economic, mai ales la temperaturi joase.

Exemplul 2. Pentru a sublinia ultima concluzie, se consideră și cazul unui detentor cu piston pentru

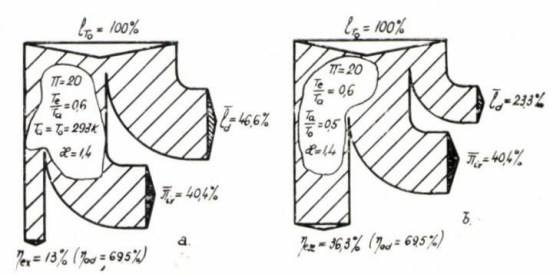


Fig. 2.

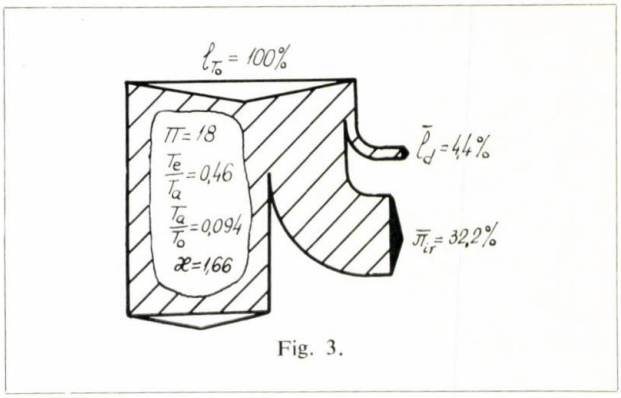


Fig. 3.

heliu ($\varkappa = 1{,}66$) care funcționează în următoarele condițiuni [1]: $p_a = 27$ bar, $p_e = 1{,}5$ bar, $T_a = 27{,}4\ K$, $T_e = 12{,}6\ K$; considerînd că $T_o = 293\ K$ rezultă:

$$\eta_{ad} = 0{,}79,\ \eta_{ex} = 0{,}634,\ l_{T_o} = 1750\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}},\ l_d = 77{,}2\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\pi_{ir} = 562\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}},\ \bar{l}_d = 0{,}044,\ \bar{\pi}_{ir} = 0{,}322.$$

Bilanțul exergetic al detentorului cu piston pentru heliu este arătat în figura 3. Se remarcă faptul că ponderea lucrului mecanic produs de detentor în l_{T_o} este foarte redusă, și anume, $\bar{l}_d = 4{,}4\%$; ca urmare, randamentul exergetic este sensibil mai mare decît cel al detentorului pentru aer, fiind $\eta_{ex} = 63{,}4\%$; ponderea pierderilor cauzate de ireversibilitate este comparabilă cu cea din cazul precedent, și anume, $\bar{\pi}_{ir} = 32{,}2\%$.

Cazul destinderii gazului real

În cea de a doua etapă de studiu, se consideră un detentor izolat adiabat în care evoluează un gaz real în domeniul Joule-Thomson pozitiv ($\alpha_i > 0$). Procesul adiabat ireversibil de destindere în detentor este reprezentat, convențional, prin linia a—e în diagrama T—s arătată în figura 4. Datorită ireversibilității interne a proceselor de lucru, entropia gazului crește cu Δs_{ir}.

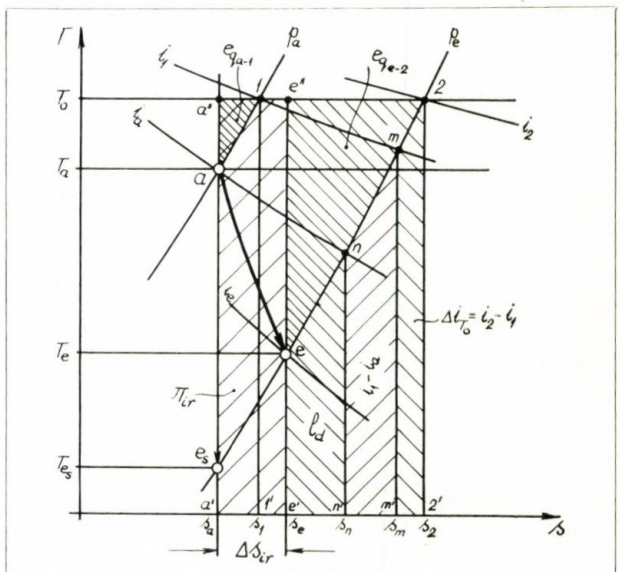


Fig. 4.

Se reia ecuația (7), în care termenii se determină pe baza expresiilor:

— variația de exergie a gazului:

$$\Delta e = i_e - i_a - T_0\ (s_e - s_a) = \{T_0\ (s_2 - s_e) - (i_2 - i_e) - [T_0 (s_1 - s_a) - (i_1 - i_a)]\} - [T_0 (s_2 - s_1) - (i_2 - i_1)] \quad (21)$$

în care:

$$\left.\begin{aligned} |e_{q_{e-2}}| &= T_0 (s_2 - s_e) - (i_2 - i_e) = \text{aria } e''\ e\ 2\ e'' \\ |e_{q_{a-1}}| &= T_0 (s_1 - s_a) - (i_1 - i_a) = \text{aria } a''\ a\ 1\ a'' \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

reprezintă valorile absolute ale exergiilor căldurilor pe care le-ar prelua gazul în procesele izobare de încălzire $e - 2$ și $a - 1$ de la T_e la T_0, respectiv, T_a la T_0; ca urmare, exergia efectului frigorific creat de detentor este precizată de diferența:

$$|e_{q_0}| = |e_{q_{e-2}}| - |e_{q_{a-1}}| \quad (23)$$

Notînd cu $\Delta i_{T_0} = i_2 - i_1$ efectul izotermic de laminare la temperatura T_0, rezultă că:

$$l_{T_0} = T_0\ (s_2 - s_1) - (i_2 - i_1) = T_0\ (s_2 - s_1) - \Delta i_{T_0} = \text{aria } 1'12\text{mm}' \quad (24)$$

are semnificația lucrului mecanic izotermic pe care l-ar efectua gazul într-un proces de destindere la temperatura mediului ambiant de la p_a la p_e;

— lucrul mecanic produs de gaz:

$$l_d = -\Delta i = i_a - i_e = i_n - i_e = \text{aria } e'\ e\ n\ n' \quad (25)$$

— pierderea cauzată de ireversibilitatea internă:

$$\pi_{ir} = T_0 \cdot \Delta s_{ir} = T_0\ (s_e - s_a) = \text{aria } a'\ a''\ e''\ e' \quad (26)$$

În concluzie, deoarece $\Delta e = |e_{q_0}| - l_{T_0}$, rezultă că și în cazul gazului real se menține ecuația (15), pe baza căreia se definește randamentul exergetic al detentorului:

$$\eta_{ex} = \frac{|e_{q_0}|}{l_{T_0}} = \frac{|e_{q_{e-2}}| - |e_{q_{a-1}}|}{T_0 (s_2 - s_1) - \Delta i_{T_0}} = 1 - (\bar{l}_d + \bar{\pi}_{ir}) \quad (27)$$

Exemplul 3. Se consideră un turbodetentor pentru aer care funcționează în următoarele condițiuni [2]: $p_a = 5{,}2$ bar, $p_e = 1{,}25$ bar, $T_a = 118$ K, $T_e = 84$ K; considerînd că $T_0 = 293$ K, rezultă:

$$\eta_{ad} = \frac{i_a - i_e}{i_a - i_{e_s}} = \frac{237-206}{237-197{,}5} = 0{,}785$$

$$|e_{q_{e-2}}| = T_0 (s_2 - s_e) - (i_2 - i_e) = 293(3{,}82-2{,}53) - (421-206) = 163\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

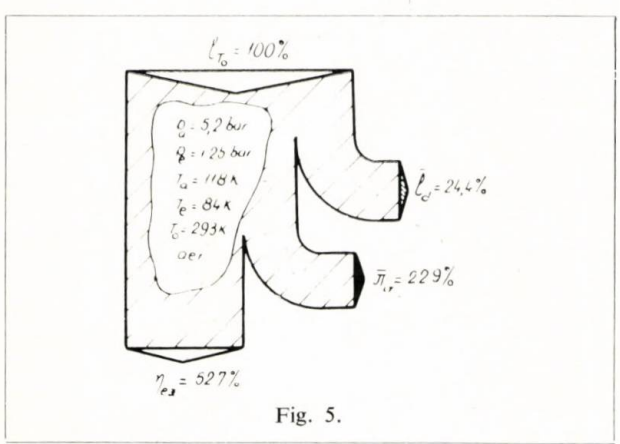


Fig. 5.

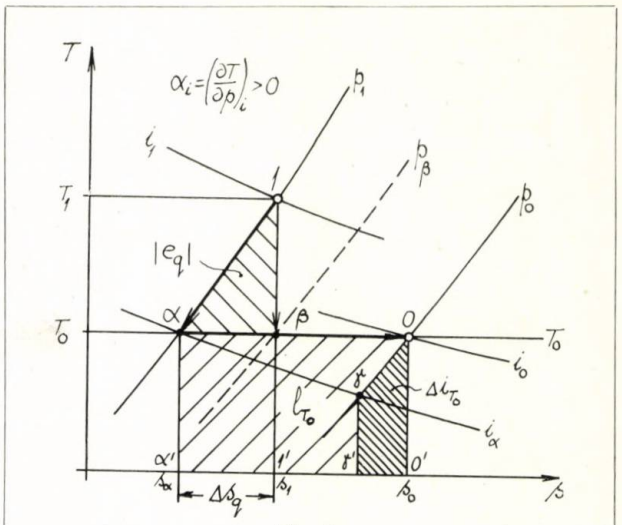


Fig. 6.

$$|e_{q_{a-1}}| = T_0 (s_1 - s_a) - (i_1 - i_a) = 293\ (3{,}38-2{,}43) - (419-237) = 96\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$|e_{q_0}| = |e_{q_{e-2}}| - |e_{q_{a-1}}| = 163 - 96 = 67\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$l_{T_0} = T_0 (s_2 - s_1) - (i_2 - i_1) = 293\ (3{,}82 - 3{,}38) - (421 - 419) = 127\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$l_d = i_a - i_e = 237 - 206 = 31\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\pi_{ir} = T_0\ (s_e - s_a) = 293\ (2{,}53 - 2{,}43) = 29{,}3\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\eta_{ex} = \frac{|e_{q_0}|}{l_{T_0}} = \frac{67}{127} = 0{,}527; \quad \bar{l}_d = \frac{l_d}{l_{T_0}} = \frac{31}{127} = 0{,}244;$$

$$\bar{\pi}_{ir} = \frac{\pi_{ir}}{l_{T_0}} = \frac{29{,}3}{127} = 0{,}231$$

Bilanțul exergetic al turbodetentorului este arătat în figura 5. Se remarcă faptul că randamentul exergetic $\eta_{ex} = 52{,}7\%$ este superior celui care caracterizează detentoarele cu piston pentru aer, datorită temperaturii inițiale scăzute a aerului admis în turbodetentor. În comparație cu detentorul cu piston pentru heliu, randamentul exergetic a turbodetentorului este mai redus, deși randamentul adiabatic are, practic, aceeași valoare, consecință a deosebirilor importante între temperaturile inițiale ale gazului.

Cazul laminării gazului

Metoda originală de studiu expusă permite obținerea, prin particularizare, a randamentului exergetic al procesului de laminare adiabată în domeniul efectului Joule-Thomson $\alpha_i \geqslant 0$ și $T_a \leqslant T_0$.

Într-adevăr, în acest caz, $l_d = 0$, astfel că $\Delta i = 0$, iar $i_e = i_a$. În consecință [4]:

$$l_{T_0} = |e_{q_0}| + \pi_{ir_l} \quad (28)$$

unde $\pi_{ir_l} = T_0 \cdot \Delta s_{ir_l} = T_0 (s_e - s_a)$ reprezintă pierderea cauzată de ireversibilitatea laminării.

Deci, randamentul exergetic al laminării este precizat de expresia:

$$\eta_{ex_l} = \frac{|e_{q_0}|}{l_{T_0}} = 1 - \frac{T_0 (s_e - s_a)}{T_0 (s_2 - s_1) - (i_2 - i_1)} \qquad (29)$$

În cazul gazelor perfecte ($\alpha_i = 0$), rezultă că $T_e = T_a$, astfel încît $e_{q_0} = 0$, iar $\eta_{ex_l} = 0$.

Structura exergiei agentului termic

Studiul procesului adiabat ireversibil de destindere a gazelor în mașinile detentoare, precum și cel al laminării adiabate duc la concluzia că exergia unui agent termic aflat în curgere continuă și staționară poate fi definită într-un mod care diferă de cel clasic, cunoscut. Pentru a sublinia acest aspect, care prezintă importanță din punct de vedere practic, se consideră, așa cum se arată în figura 6, un gaz real aflat la parametrii p_1, T_1, superiori parametrilor mediului ambiant p_0, T_0.

În definirea clasică a exergiei, gazul este destins inițial adiabat reversibil (procesul $1 - \beta$) de la p_1, T_1 la p_β, T_0, după care este adus la echilibru cu mediul ambiant prin destinderea izotermică (procesul $\beta - 0$) la temperatura T_0. Suma schimburilor de lucru mecanic în cele două procese reprezintă exergia gazului:

$$e_1 = l_{1-\beta} + l_{\beta-0} = i_1 - i_\beta + T_o (s_o - s_\beta) - (i_o - i_\beta) = \\ = i_1 - i_0 - T_0 (s_1 - s_o) \qquad (30)$$

La aceeași expresie a exergiei e_1 se poate ajunge procedînd după cum urmează:

— răcire *izobară* la presiunea p_1 de la temperatura T_1 la T_0 (procesul $1 - \alpha$);

— destindere *izotermică* la temperatura T_0 de la presiunea p_1 la p_0 (procesul $\alpha - 0$).

Rezultă, imediat, că exergia e_1 a gazului se compune din valoarea absolută a exergiei căldurii cedate în procesul izobar $1 - \alpha$ și lucrul mecanic produs în procesul izoterm $\alpha - 0$, adică:

$$e_1 = |e_q| + l_{T_0} \qquad (31)$$

unde:

$$\text{în care} \begin{cases} |e_q| = |q| - T_0 |\Delta s_q| \\ |q| = i_1 - i_\alpha = \text{aria } 1'1\alpha\alpha' \\ |\Delta s_q| = s_1 - s_\alpha = \overline{1'\alpha'} \end{cases} \qquad (32)$$

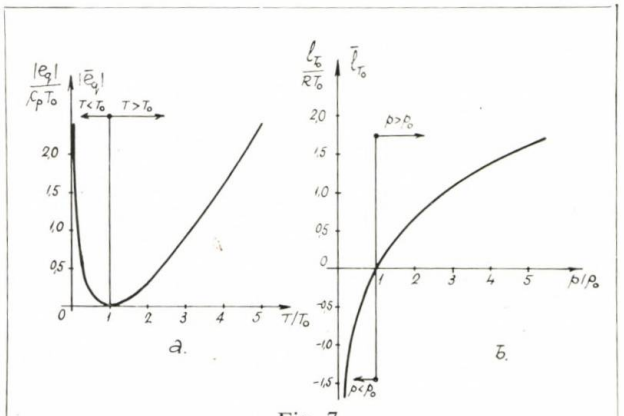


Fig. 7.

Deci:

$$|e_q| = i_1 - i_\alpha - T_0 (s_1 - s_\alpha) = \text{aria } 1\alpha\beta 1 \qquad (33)$$

iar:

$$l_{T_0} = T_0 (s_0 - s_\alpha) - (i_0 - i_\alpha) = \text{aria } \alpha'\alpha O\gamma\gamma' \qquad (34)$$

unde $i_0 - i_\alpha = \Delta i_{T_0}$ reprezintă efectul izotermic de laminare la temperatura mediului ambiant; în cazul gazelor ideale mărimea Δi_{T_0} se anulează.

Rezultă că:

$$e_1 = |e_q| + l_{T_0} = i_1 - i_0 - T_0 (s_1 - s_0) \qquad (35)$$

Descompunerea exergiei în cele două componente e_q și l_{T_0} permite evidențierea influenței presiunii și temperaturii asupra capacității maxime de a efectua lucru mecanic al unui agent termic. Astfel, în cazul gazului ideal, caracterizat, în general, prin parametrii p și T, rezultă următoarele expresii ale mărimilor $|e_q|$ și l_{T_0}:

$$\left.\begin{aligned} |e_q| &= c_p (T - T_0) - T_0 c_p \ln \frac{T}{T_0} \\ l_{T_0} &= T_0 R \ln \frac{p}{p_0} \end{aligned}\right\} \qquad (36)$$

Sub formă adimensională, expresiile (36) devin:

$$\left.\begin{aligned} |\bar{e}_q| &= \frac{e_q}{c_p T_0} = \frac{T}{T_0} - 1 - \ln \frac{T}{T_0} \\ \bar{l}_{T_0} &= \frac{l_{T_0}}{R T_0} = \ln \frac{p}{p_0} \end{aligned}\right\} \qquad (37)$$

Reprezentînd grafic mărimile $|\bar{e}_q| = f\left(\frac{T}{T_0}\right)$ și $\bar{l}_{T_0} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)$, se obțin curbele arătate în figura 7. Se observă că, mărimea $|\bar{e}_q|$ este întotdeauna pozitivă: în domeniul $T > T_0$, ea reprezintă lucrul mecanic maxim care ar putea fi obținut din căldura eliberată într-un proces izobar de răcire de la T la T_0; în domeniul $T < T_0$ ea are semnificația consumului minim de lucru mecanic în valoare absolută necesar pentru reducerea potențialului căldurii de la T_0 la T într-un proces izobar de răcire. Pentru $T = T_0$, evident, $|\bar{e}_q| = 0$.

Spre deosebire de $|\bar{e}_q|$, mărimea $\bar{l}_{T_0}$ este pozitivă în domeniul $p > p_0$ și negativă pentru $p < p_0$: în domeniul $p > p_0$, ea reprezintă lucrul mecanic maxim care poate fi obținut într-un proces izotermic de destindere de la p la p_0 la temperatura T_0; în domeniul $p < p_0$, ea are semnificația consumului minim de lucru mecanic izotermic la T_0, necesar pentru reducerea presiunii de la p_0 la p.

Exemplul 4. Se consideră aer la $p = 2p_0$ și $T = 1{,}5\ T_o$. Rezultă următoarele:

$$|\bar{e}_q| = \frac{T}{T_o} - 1 - \ln \frac{T}{T_o} = 1{,}5 - 1 - \ln 1{,}5 = 0{,}095$$

$$\bar{l}_{T_o} = \ln \frac{p}{p_o} = \ln 2 = 0{,}308$$

Pentru $c_p = 1 \dfrac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{grd}}$, $R = 0{,}287 \dfrac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{grd}}$ și

$T_o = 293°K$ se obțin:

$$|e_q| = c_p \cdot T_o \cdot |\bar{e}_q| = 1.293 \cdot 0{,}095 = 27{,}8 \frac{kJ}{kg}$$

$$l_{To} = R\, T_o \cdot \bar{l}_{To} = 0{,}287 \cdot 293 \cdot 0{,}308 = 25{,}9 \frac{kJ}{kg}$$

Deci:

$$e = |e_q| + l_{To} = 27{,}8 + 25{,}9 = 53{,}7 \frac{kJ}{kg}$$

din care:

$$\frac{|e_q|}{e} 100 = \frac{27{,}8}{53{,}7} 100 = 52\%; \quad \frac{l_{To}}{e} 100 = \frac{25{,}9}{53{,}7} 100 = 48\%$$

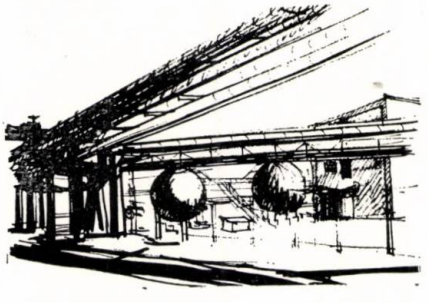
Rezultă deci că 52% din capacitatea maximă de a efectua lucru mecanic revine mărimii $|\bar{e}_q| = f(T/T_o)$, iar 48%, mărimii $l_{To} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)$.

Concluzii

În lucrare este abordată, într-un mod original, problema stabilirii expresiei randamentului exergetic η_{ex} al mașinilor detentoare prin corelarea exergiei efectului frigorific realizat, lucrului mecanic produs și pierderii provocate de ireversibilitatea internă a procesului de destindere. Prin aplicarea unei noi concepții privind structura exergiei agentului termic, se ajunge la concluzia că η_{ex} trebuie definit ca raport între exergia efectului frigorific și lucrul mecanic izotermic de destindere la temperatura T_0 a mediului ambiant. Se demonstrează că, pentru aceeași valoare a randamentului adiabatic η_{ad}, micșorarea temperaturii inițiale a gazului este însoțită de reducerea lucrului mecanic pus în libertate și de creșterea corespunzătoare a lui η_{ex}. Prin particularizare, se obține expresia lui η_{ex} pentru procesul de laminare în domeniul $T < T_0$ și $\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i > 0$.

Bibliografie

1. Doll, R., și Eder, F. X. Neuartige Expansions maschine zur Erzeugung tiefer Temperaturen, „Kältetechnik", 1, 1964, p. 5—11.
2. Ghilman, I. I. Oțenka termodinamiceskoi effektivnosti porșnevîh detanderov, Trudî VNIIKIMAS, 8, 1964, p. 141—162.
3. Radcenco, Vs. Criterii noi de apreciere a efectului frigorific al mașinilor detentoare, St. cerc. energ. electr. **18**, nr. 2, 1968, p. 325—341.
4. Radcenco, Vs., Determinarea pierderilor provocate de ireversibilitatea laminării cu referiri la sistemele de distribuție ale mașinilor termice și ventilele de reglare ale instalațiilor frigorifice, Bul. Inst. politehnic-București, 35, nr. 5, 1973.



C. Firoiu

DEPUNEREA GALVANICĂ A ALIAJELOR Ag-Cd

I. Studiul curbelor de polarizare catodică în electroliți cianurici

Depunerea pe cale galvanică a aliajelor alcătuite din metale cu potențialele-standard foarte distanțate, nu este posibilă din electroliții care conțin ionii simpli ai metalelor respective. Oricît de mult s-ar mări concentrația ionilor metalului mai electronegativ și s-ar micșora, în același timp, concentrația ionilor metalului mai electropozitiv, nu se poate reuși descărcarea simultană a celor două specii de cationi, în vederea obținerii aliajului dorit.

Din această categorie de aliaje fac parte și aliajele de Ag-Cd.

Într-adevăr, condiția de bază pentru depunerea simultană a celor două metale este ca potențialele lor de descărcare să fie egale [1, 5]:

$$\varepsilon^0_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln C_{Ag} - \eta_{Ag} = \Sigma^0_A + \frac{RT}{2F} - \ln C_{Cd} - \eta_{Cd}$$

unde:

ε^0_{Ag} este potențialul-standard al argintului, egal cu 0,799 V;

ε^0_{Cd} — potențialul-standard al cadmiului, egal cu —0,403 V;

C_{Ag}, C_{Cd} — concentrațiile ionilor de argint și, respectiv, de cadmiu în electrolit;

η_{Ag}, η_{Cd} — polarizațiile care apar la descărcarea ionilor de argint și, respectiv, de cadmiu;

R — constanta generală a gazelor;

T — temperatura absolută la care se efectuează electroliza;

F — constanta lui Faraday.

Dacă, de exemplu, electrolitul ar conține 10 g/l Ag sub formă de ioni simpli, pentru obținerea aliajelor Ag-Cd, considerînd că polarizațiile celor două metale sînt egale, ar fi necesară o concentrație de ioni simpli de cadmiu de:

$$0{,}799 + 0{,}058 \lg 10 = -0{,}403 + 0{,}029 \lg C_{Cd}$$

$$\lg C_{Cd} = \frac{0{,}799-(-0{,}403) + 0{,}058 \lg 10}{0{,}029} = \frac{202 + 0{,}058}{0{,}029} \simeq 44$$

$$C_{Cd} \simeq 10^{44} \text{ g/l}$$

Se înțelege că valoarea obținută este lipsită de sens fizic, deoarece concentrații așa de mari de cadmiu în soluție nu pot fi atinse în realitate.

Așadar, apropierea potențialelor de descărcare ale ionilor de argint și de cadmiu din soluții de săruri simple nu este posibilă prin modificarea concentrației celor două specii de cationi.

În astfel de cazuri se recurge la alte căi de apropiere a potențialelor de descărcare. Una dintre aceste căi, foarte mult aplicată în practică, este complexarea cationilor cu substanțe, cum ar fi: cianuri, pirofosfați, oxalați, citrați etc. Acțiunea acestor substanțe se manifestă prin deplasarea diferențiată a potențialelor de echilibru spre valori mai negative, permițînd în felul acesta apropierea lor [2, 3]. Afară de aceasta, potențialele de descărcare în astfel de electroliți cresc mult cu densitatea de curent.

Pentru aliajele Ag-Cd s-au obținut rezultate bune prin folosirea cianurilor ca substanță de complexare [2, 4, 6, 7, 8].

În această lucrare s-au studiat, cu ajutorul curbelor de polarizare, mai mulți electroliți pe bază de cianuri conținînd separat ioni de argint și cadmiu, precum și electroliți cu ionii ambelor metale, în vederea depunerii pe cale galvanică a aliajelor Ag-Cd.

I. Partea experimentală

Pentru determinarea experimentală a potențialelor de electrod, în vederea trasării curbelor potențial-densitate de curent, s-a folosit metoda galvanostatică. Polarizarea electrozilor s-a făcut într-o celulă obișnuită în formă de H, prevăzută cu o diafragmă poroasă pentru separarea spațiului catodic de cel anodic.

Ambii electrozi ai celulei au fost confecționați din platină, catodul avînd suprafața de 0,33 cm².

Electroliții studiați sînt prezentați în tabela 1.

Tabela 1

COMPOZIȚIA ELECTROLIȚILOR STUDIAȚI.

Nr. electrolitului	Electroliți cu ioni de argint		Electroliți cu ioni de cadmiu		Electroliți cu ioni de argint și de cadmiu		
	Ag, g/l	KCN liberă, g/l	Cd, g/l	KCN liberă g/l	Ag, g/l	Cd, g/l	KCN liberă, g/l
1	—	—	—	—	2	5	30
2	—	—	—	—	5	5	30
3	2	30	2	30	10	5	30
4	—	—	—	—	20	5	30
5	5	0	5	0	2	2	30
6	5	15	5	15	5	5	30
7	5	30	5	30	10	10	30
8	5	45	5	45	20	20	30
9	—	—	—	—	5	5	0
10	—	—	—	—	5	5	15
11	10	30	10	30	5	5	30
12	—	—	—	—	5	5	45
13	20	30	20	30	—	—	—

Electroliții cu cianură de argint s-au preparat prin tratarea soluțiilor de azotat de argint cu cantitățile calculate de cianură de sodiu, iar precipitatele proaspăt obținute, după spălare cu apă distilată, au fost apoi dizolvate cu soluții conținînd cantitatea necesară de cianură de potasiu.

Pentru prepararea electroliților cu cianură de cadmiu a fost necesară mai întîi obținerea acesteia prin tratarea soluțiilor de sulfat de cadmiu cu cianură de sodiu. Precipitatul rezultat a fost spălat cu apă distilată și apoi uscat. Mai departe, cianura de cadmiu a fost dizolvată în soluții de cianură de potasiu de concentrație dorită.

Catodul din platină, la fiecare determinare, a fost acoperit galvanic cu cadmiu, pentru soluțiile cu ioni de cadmiu, și cu argint, pentru soluțiile cu ioni de argint, precum și pentru soluțiile care conțin atît ioni de argint, cît și ioni de cadmiu.

Toate experiențele au fost efectuate la temperatura constantă de 25°C.

S-a studiat influența pe care o au asupra alurii și poziției curbelor de polarizare catodică următorii factori:

— concentrația cianurii libere în electrolit;

— raportul concentrației ionilor de argint la concentrația ionilor de cadmiu;

— concentrația ionilor de argint și de cadmiu menținînd constant raportul concentrațiilor.

Cu ajutorul curbelor de polarizare catodică se stabilește posibilitatea descărcării simultane a celor două metale și, totodată, se poate prevedea compoziția aproximativă a aliajelor, ceea ce ușurează mult investigațiile ulterioare. Se menționează că determinarea exactă a compoziției aliajelor, care va face obiectul celei de-a doua părți a studiului, se poate face numai prin analiza aliajelor depuse pe probe.

II. Rezultatele obținute și interpretarea lor.

1. *Influența concentrației de cianură liberă*

Concentrația cianurii libere în electrolit joacă un rol esențial în apropierea potențialelor de echilibru și de descărcare ale ionilor complexați.

Pentru a pune în evidență influența acestui factor, au fost trasate curbele parțiale de polarizare în soluții cu 5 g/l Ag și în soluții cu 5 g/l Cd (electroliții 5, 6, 7, 8) și curbele totale de polarizare în soluții cu ambele metale, fiecare în concentrație tot de 5 g/l (electroliții 9 10, 11 și 12) pentru concentrațiile de 0, 15, 30 și 45 g/l cianură de potasiu liberă.

Rezultatele obținute sînt prezentate în diagramele din figura 1.

În aceste diagrame sînt reprezentate și curbele totale de polarizare obținute prin însumarea curbelor parțiale (calculate).

Din examinarea acestor diagrame se constată următoarele:

— Potențialele de echilibru devin mai electronegative pe măsură ce crește concentrația de cianură liberă, și anume de la —0,320 V, în lipsa cianurii libere pînă la —0,525 V, la 45 g/l KCN liberă, pentru electroliții cu argint, și de la —0,750 V, în lipsa cianurii libere, pînă la —0,940 V, la 45 g/l KCN liberă, pentru electroliții cu cadmiu. Deplasarea spre valori mai negative ale potențialelor de echilibru este mult mai accentuată pentru argint, fapt care joacă un rol determinant în descărcarea simultană a ionilor de argint și de cadmiu.

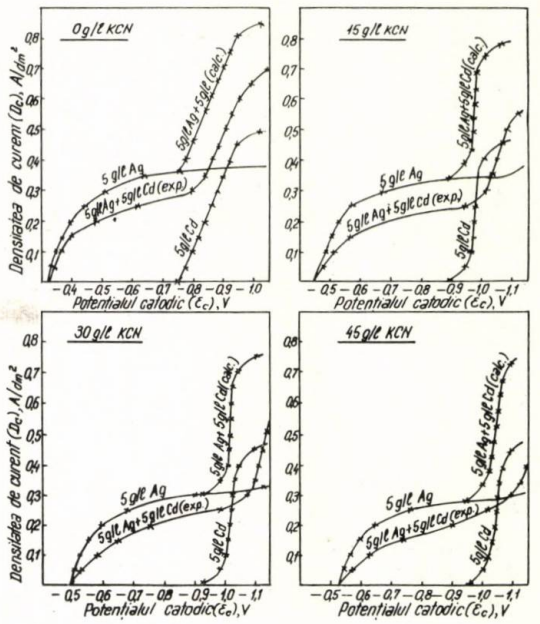


Fig. 1. Influența concentrației de cianură de potasiu liberă asupra curbelor de polarizare parțială (Ag, Cd) și totale (Ag + Cd calculate și experimentale).

— Curenții-limită de difuziune scad pe măsură ce crește concentrația cianurii libere în electrolit.

2. *Influența raportului concentrațiilor ionilor de argint la concentrația ionilor de cadmiu*

Pentru a arăta influența acestui factor, au fost trasate curbele parțiale de polarizare în soluții cu 2; 5; 10 și 20 g/l Ag (electroliții 3, 7, 11 și 13) și în soluție cu 5 g/l Cd (electrolitul 7) și curbele totale de polarizare în soluții cu ambele metale, în concentrațiile menționate (electroliții 1, 2, 3, și 4), păstrîndu-se în toate cazurile concentrația de 30 g/l cianură liberă.

Menținînd constantă concentrația cadmiului (5 g/l) și variind concentrația argintului (2 5, 10 și 20 g/l) s-au realizat rapoartele 0,4; 1; 2; și 4 între concentrațiile celor două metale. Rezultatele experimentale sînt prezentate în diagramele din figura 2. Diagramele conțin și curbele totale de polarizare calculate.

Din examinarea acestor diagrame se pot face următoarele constatări.

— Conținutul de argint în aliaje crește sensibil cu creșterea concentrației ionilor de argint în electrolit. La potențialul de 1000 mV, de exemplu, argintul se va afla în aliaj în proporție aproape egală cu cadmiul la raportul 0,4 pentru ca la raportul 4 conținutul de argint să fie de aproximativ 10 ori mai mare decît conținutul de cadmiu.

— Raportul concentrațiilor celor două metale în aliaj diferă considerabil de raportul concentrațiilor acestor metale în electrolit. Astfel, tot la potențialul de 1000 mV, la raportul de 0,4 în electrolit corespunde raportul 1 în aliaj, iar la raportul 4 în electrolit corespunde raportul 10 în aliaj. Cu alte cuvinte, concentrația argintului în aliaje (metalul mai nobil) este cu mult mai mare decît concentrația sa în electrolit.

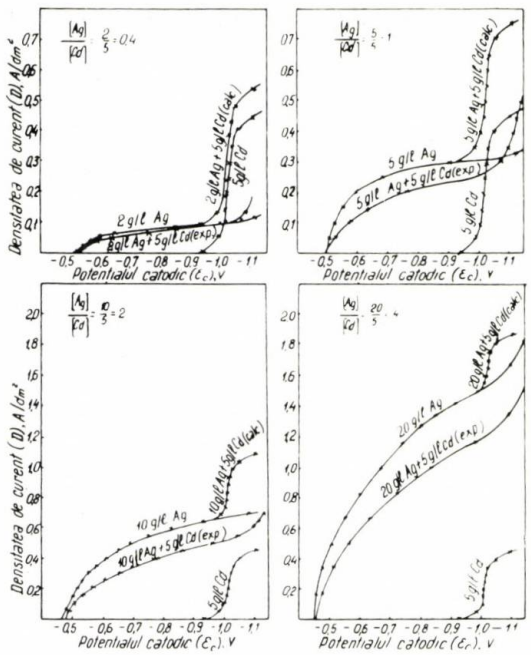


Fig. 2. Influența raportului [Ag] / [Cd] asupra curbelor de polarizare parțiale (Ag, Cd) și totale (Ag + Cd calculate și experimentale).

3. *Influența concentrației ionilor de argint și de cadmiu*

Au fost trasate curbele parțiale de polarizare în soluții cu 2; 5; 10 și 20 g/l pentru ambele metale (electroliții 3, 7, 11 și 13) și curbele totale de polarizare în soluții conținînd ambele metale în concentrațiile menționate (electroliții 5, 6, 7 și 8).

În toți electroliții experimentați s-au păstrat constant raportul $\frac{(Ag)}{(Cd)} = 1$ și concentrația de cianură liberă egală cu 30 g/l.

Rezultatele experimentale obținute în aceste condiții sînt prezentate în diagramele din figura 3, care conțin și curbele totale de polarizare calculate.

Examinarea diagramelor duce la următoarele observații:

— La același potențial catodic, conținutul de argint și cadmiu în aliaje crește cu concentrația ionilor acestor metale în electrolit, ceea ce duce la intensificarea procesului de depunere a aliajelor.

— Cu creșterea concentrației ionilor în soluție se intensifică procesul de difuziune al ionilor, ceea ce face ca la variații mici ale potențialului catodic să corespundă variații mari pentru densitatea de curent, respectiv variații mari în compoziția aliajelor.

În afara celor arătate separat la cei trei factori studiați, mai pot fi făcute următoarele observații comune tuturor electroliților luați în considerație:

— Descărcarea ionilor de cadmiu o dată cu cei de argint începe să aibă loc în zona curentului-limită de difuziune a ionilor de argint, pentru toți electroliții experimentați. Din această cauză, conținutul de cadmiu în aliaje crește sensibil cu densitatea de curent, pînă în momentul în care apare densitatea curentului-limită de difuziune și pentru ionii de cadmiu. La aceasta mai contribuie și panta mică a curbelor parțiale de polarizare a cadmiului.

— Curbele totale de polarizare obținute pe cale experimentală nu concordă cu curbele totale obținute prin însumarea curbelor parțiale (calculate). La aceste curbe se observă o polarizare mai accentuată, care are ca efect plasarea lor între curbele parțiale de polarizare. Acesta este cazul cel mai frecvent în depunerea galvanică a aliajelor [2].

— La aprecierile făcute cu privire la compoziția aliajelor s-au luat în considerație numai curbele totale de polarizare, calculate. În realitate, așa cum rezultă din poziția curbelor totale experimentale, compozițiile aliajelor vor fi altele decît cele apreciate pe baza curbelor calculate.

III. Concluzii

Din studiul curbelor parțiale și totale de polarizare catodică a argintului și cadmiului în soluții de cianuri, se desprind următoarele concluzii:

1. Potențialele de echilibru ale celor două metale în soluții de cianuri au valorile foarte mult apropiate, în comparație cu potențialele de echilibru în soluții de săruri simple. Diferența între potențialele celor două metale este de numai circa 430 mV, față de 1202 mV cît este diferența între potențialele-standard în cazul ionilor simpli.

2. Potențialele de descărcare ale ionilor de argint se deplasează spre valori mai negative într-o măsură mai mare decît potențialele ionilor de cadmiu. Acest proces, asociat cu apropierea potențialelor de echilibru, contribuie la descărcarea simultană a celor două specii de cationi.

3. Compoziția aliajelor, apreciată pe baza curbelor totale de polarizare calculate, variază foarte mult în

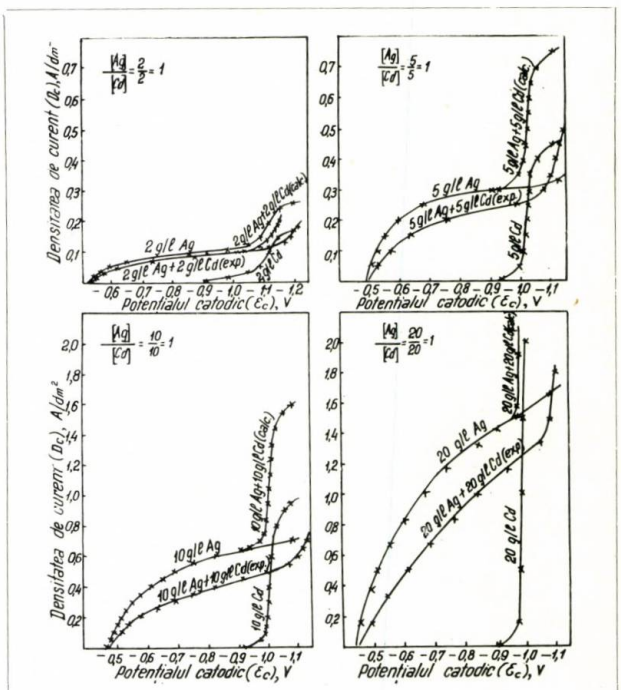


Fig. 3. Influența concentrației ionilor de argint și de cadmiu asupra curbelor de polarizare parțiale (Ag, Cd) și totale (Ag + Cd calculate și experimentale).

funcție de densitatea de curent. De aceea, obținerea unui aliaj cu compoziție constantă reclamă respectarea riguroasă a condițiilor de lucru stabilite pentru compoziția respectivă.

4. Curbele totale de polarizare obținute experimental indică o creștere suplimentară a polarizației, față de curbele totale de polarizare calculate. Datorită acestui fapt, compozițiile aliajelor vor fi în realitate modificate. Care metal și în ce măsură este facilitată descărcarea lui se pot determina numai prin analiza aliajelor.

5. Potențialele de descărcare destul de negative permit să se presupună că aliajele vor avea o structură fină.

6. Variind concentrația cianurii libere și concentrația ionilor de argint și cadmiu, se poate obține, în funcție de densitatea de curent, o gamă foarte largă de aliaje Ag-Cd.

Bibliografie

1. Lainer, V. I. Sovremennaia galvanotehnica, Moscova, 1967.
2. Brenner, A. Electrodeposition of alloys, Academic Press, New York-London, 1963.
3. Fedotiev, N. P., Bibikov, N. N., Viaceslavov, P. M., și Grilihes, S. Ia. Elektroliticeskie splavî, Moscva-Leningrad, 1962
4. Diacenko, T. F., și Osakovski, A. I. Him. Tehnol., nr. 18, 1971.
5. Firoiu, C., și Ionescu O., Rev Chimie, **23**, nr. 2, 1972,
6. Izbekova, O. V., Kudra, O. K., și Gaevskaia, L. V.: Prikl. him., nr. 2, 1967.
7. Solovieva, L. A., și Sișakov, M. R.: Sbornik statei Tehn. Him., 1965
8. Raub, E., și Wullhorst, B.: Metallforsch. nr. 2, 1947.

Reuniunea internațională pentru promovarea investițiilor în industria chimică

Între 2 și 6 decembrie a.c. sub auspicile Organizației Națiunilor Unite pentru Dezvoltarea Industrială (ONUDI) în colaborare cu biroul din București al Centrului comun ONUDI — România va fi organizată la București o reuniune pentru promovarea investițiilor și consultații tehnice referitoare la industria chimică a țărilor în curs de desvoltare.

Obiectivul acestei reuniuni este promovarea realizării unor industrii chimice moderne în țările în curs de dezvoltare în cooperare cu partenerii din țările industrializate; scopul reuniunii va fi facilitarea transferului de cunoștințe în domeniul tehnologiei, utilajelor, gestiunii, comercializării, formării de cadre precum și a aportului de resurse financiare sub formă de credite și participare la capital.

Pregătirea acestei reuniuni a început cu cîteva luni în urmă, prin trimiterea de specialiști ONUDI în țările în curs de dezvoltare, în vederea stabilirii unor propuneri de proiecte de dezvoltare a industriei chimice și selecționarea acestor propuneri pentru prezentarea lor într-o formă adecvată în cadrul celor două sau trei ședințe plenare ce vor avea loc la București.

Totodată a fost prevăzută posibilitatea organizării cu ocazia reuniunii ONUDI a unor tratative bilaterale între reprezentanții societăților, instituțiilor și organismelor oficiale ale țărilor dezvoltate și ale celor din țările în curs de dezvoltare, care vor explora toată gama posibilităților de cooperare și investiții mai ales în întreprinderi comune din inițiativa uneia sau alteia din părți.

La reuniunea din București au fost invitați reprezentanți ai țărilor în curs de dezvoltare care au propus proiecte de dezvoltare a industriei chimice în țările respective, reprezentanți ai unor întreprinderi din sectorul industriei chimice care sînt interesați să participe la realizarea acestor proiecte precum și reprezentanți ai serviciilor oficiale ale unor organizații internaționale și ale anumitor societăți și instituții care se interesează în mod deosebit de dezvoltarea industriei chimice.

Lucrările reuniunii ONUDI se vor desfășura la Hotel Intercontinental asigurîndu-se traducerea simultană în engleză și franceză pentru ședințele plenare.

În afara intrevederilor bilaterale și a ședințelor plenare, biroul din București al Centrului comun ONUDI-România va organiza pentru participanții la reuniune vizitarea unora dintre cele mai reprezentative uzine chimice din țara noastră.

I. A. Atanasiu și M. Neață-Bălescu

REACȚII REDOX PE GRAFIT

III. Sistemul arsenit/arseniat

Studiile cinetice privind mecanismul procesului redox As^{5+}/As^{3+} sînt extrem de limitate. Caterino [1], studiind acest proces pe electrod de Pt, în mediu clorhidric, a găsit că atît reacția anodică, cît și cea catodică decurg prin trepte consecutive de transfer de sarcină. Zaharov și Songhina [2] arată că, în mediu sulfuric sau alcalin, procesul are loc cu participarea oxigenului adsorbit pe electrod (sau OH_{ads} — forma activă a oxigenului adsorbit) după scheme diferite, în funcție de domeniul de *p*H:

$$(AsO_2^-)_{ads} + 2\,OH_{ads} + H^+ \rightleftarrows H_3AsO_4, \text{ la } pH < 4 \quad (1)$$

$$(AsO_2^-)_{ads} + 2\,OH_{ads} \rightleftarrows H_2AsO_4^-, \text{ la } pH > 4 \quad (2)$$

Natura electrodului-suport folosit poate influența procesul prin efectul pe care îl are asupra adsorbției oxigenului. Astfel, procesul de oxidare anodică a ionului arsenit la arseniat are loc la potențiale mai mici pe electrod de Pt [3], decît pe Au [2], datorită faptului că formarea anodică a „oxizilor de aur" se produce la potențiale mai electropozitive decît formarea „oxizilor de Pt" [4 — 7].

Pe electrod de grafit procesul are loc mai ușor, datorită adsorbției mai puternice a oxigenului pe acesta, la aceeași valoare a potențialului și chiar a efectului catalitic al grafitului [8].

Lucrarea de față prezintă cîteva studii privind mecanismul procesului redox arsenit/arseniat, pe electrod din grafit spectral, în soluții de diferite concentrații ale speciilor oxidate și reduse și diferite *p*H-uri.

Metoda experimentală

Studiul cinetic al acestui sistem s-a efectuat pe baza măsurătorilor de polarizare în condiții hidrodinamice staționare, folosind tehnica potențiostatică, cu variația potențialului în trepte de 40 mV și citirea curentului la 3 min de la fixarea potențialului. Înregistrarea curbelor curent-potențial s-a realizat cu ajutorul unui potențiostat tip PS 2, folosind o celulă de electroliză, cu separarea spațiilor catodic și anodic [8].

Soluțiile supuse studiului au fost preparate din As_2O_3 și As_2O_5 (substanțe p.a.), dizolvate separat în apă bidistilată la cald și amestecate apoi în diferite proporții (tabela 1). Pentru fiecare amestec, variația *p*H s-a realizat cu acid sulfuric sau hidroxid de potasiu, în funcție de domeniul de *p*H.

Determinările au fost efectuate la temperatura camerei (25± 2°C).

Înaintea ridicării fiecărei curbe, s-a realizat dezaerarea soluțiilor cu azot purificat, timp de 3 ore. Purificarea azotului s-a efectuat cu ajutorul instalației descrise într-o lucrare anterioară [8].

Tabela 1

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR FOLOSITE PENTRU STUDIUL SISTEMULUI REDOX AsO_2^-/AsO_4^{3-} PE GRAFIT

Sol. nr.	Concentrația As_2O_5, moli/l	Concentrația As_2O_3, moli/l	C_{Ox}/C_R	*p*H
1	5.10^{-2}	5.10^{-2}	1	0,96
2	2.10^{-2}	2.10^{-2}	1	2,1
3	2.10^{-2}	2.10^{-2}	1	7,8
4	2.10^{-2}	2.10^{-2}	1	12,4
5	10^{-2}	10^{-2}	1	2,1
6	10^{-2}	10^{-2}	1	3,1
7	10^{-2}	10^{-2}	1	9,3
8	10^{-2}	10^{-2}	1	12,4
9	10^{-3}	10^{-3}	1	3,3
10	10^{-3}	10^{-3}	1	7,2
11	10^{-3}	10^{-3}	1	12,5

Rezultate experimentale

Datele experimentale obținute în cadrul acestui studiu sînt redate atît în coordonate directe curent-potențial, cît și în coordonate semilogaritmice, E — log i.

Examinarea diagramelor în coordonate directe curent-potențial, *pentru reacția catodică*, arată că forma acestora este influențată de *p*H-ul soluțiilor. Astfel, pentru soluțiile neutre (*p*H = 6—8), pe curbele de polarizație se pot distinge două porțiuni distincte (la concentrații ale arseniatului mai mari de 10^{-3} moli/l) (fig. 1). Prima porțiune de pe curbele de polarizație redate în figura 1, cuprinsă între —100 și —400 mV/ecs, corespunde procesului de reducere a ionului arseniat, urmată de regiunea curentului limită al reacției (curentul în această regiune este proporțional cu concentrația As_2O_5). La potențiale negative de circa —1000 mV/ecs, are loc degajarea hidrogenului (în această regiune procesul nu mai este influențat de concentrația arseniatului). Se remarcă, de asemenea, faptul că potențialul staționar al electrodului, pentru sistemul studiat (în mediu neutru), se realizează în jurul valorii de +200 mV/ecs.

Pentru soluțiile alcaline (*p*H≃12), curbele catodice nu redau clar inflexiunile caracteristice procesului de reducere a arseniatului. Aceasta datorită, probabil, situării potențialului staționar al electrodului chiar în domeniul de reducere a arseniatului (fig. 2). Pentru aceste soluții, degajarea hidrogenului are loc la potențiale negative față de soluțiile cu *p*H mai mic, fenomen perfect justificat.

În cazul soluțiilor acide (*p*H = 1 — 2), procesul de reducere a arseniatului, de asemenea, nu este redat clar pe curbele curent — potențial (fig. 3). Aceasta, probabil, datorită, faptului că reacția de

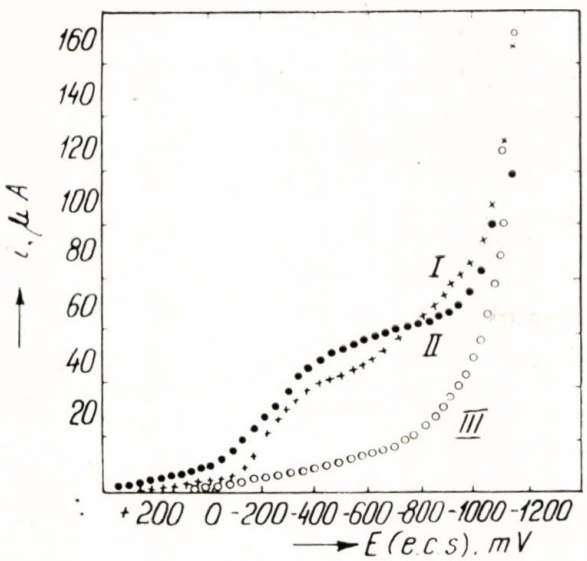


Fig. 1. Curbe de polarizare caracteristice reacției catodice, pentru sistemul AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} pe electrod de grafit, în mediu neutru. Soluții: I (•) — 3; II (x) — 7; III (0) — 10 (tabela 1). Timp de înregistrare: 3 min.

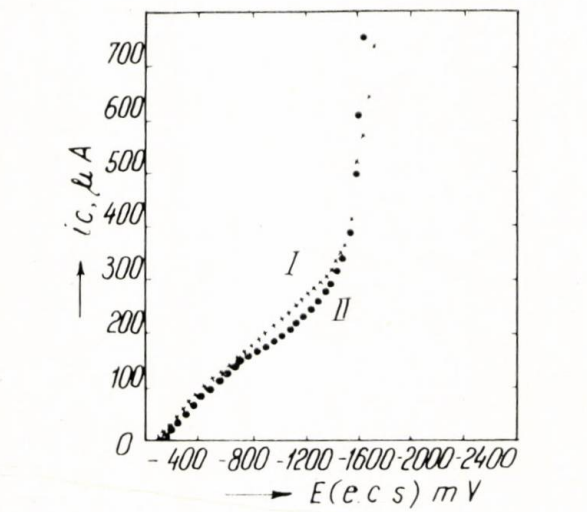


Fig. 2. Curbe de polarizare catodică pentru sistemul AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} pe grafit, în medii alcaline. Soluții: I (•) — 8; II (x) — 11 (tabela 1). Timp de înregistrare: 3 min.

degajare a hidrogenului începe la potențiale mai mici ($\simeq$ — 600 mV/ecs) decît în cazurile anterioare și poate, deci, interfera cu procesul de reducere a arseniatului. Pentru soluțiile acide ($pH = 1 - 2$), potențialele staționare sînt mai pozitive ($\simeq$ + 400 mV/ecs) decît pentru soluțiile alcaline sau neutre, la aceeași compoziție în arsenit și arseniat.

Pentru procesul de oxidare a ionului arsenit la arseniat, pe electrod din grafit spectral, au fost efectuate studii separate, expuse în lucrarea [8] și asupra cărora nu se va reveni.

Studiul procesului global de oxidare-reducere pentru sistemul arsenit/arseniat s-a efectuat pe baza reprezentărilor în coordonate semilogaritmice, E — log i (fig. 4, 5), reprezentări care au permis determinarea potențialelor staționare (de echilibru) și a curenților de schimb, prin metoda uzuală a intersecțiilor tangentelor la curbe.

Aceleași reprezentări au permis determinarea coeficienților de transfer (anodic și catodic), considerînd că în proces se transferă doi electroni ($\alpha = 2{,}3\ RT/2bF$; $b = \Delta E/\Delta \log i$). Determinările au permis, de asemenea, calculul constantei aparente de viteză, k_s, cu ajutorul relației Delahay-Berzins [9]:

$$i_o = zFk_s \cdot C_{Ox}^{\alpha_c} \cdot C_R^{\alpha_a}$$

în care:

i_o este curentul. de schimb;
z — numărul de electroni transferați în proces;
k_s — constanta aparentă de viteză;
C_{Ox}, C_R — concentrațiile speciilor reactante:
α_a, α_c — coeficienții de transfer pentru procesul anodic, respectiv catodic.

Valorile parametrilor cinetici ai reacției studiate (α, k_s, i_o) sînt prezentate în tabela 2.

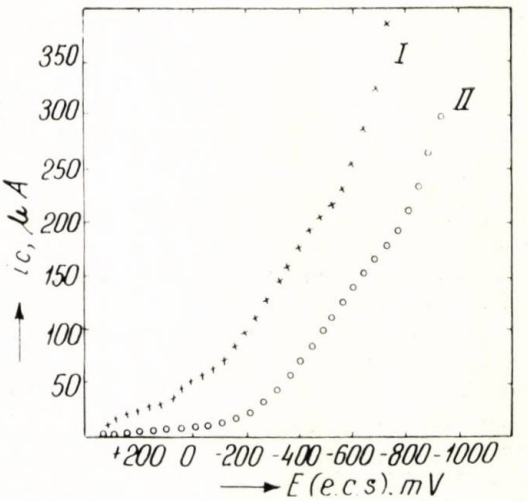


Fig. 3. Curbe de polarizare catodică pentru sistemul AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} pe grafit, în mediu acid. Soluții: I (x) —1; II (•) — 2 (tabela 1). Timp de înregistrare: 3 min.

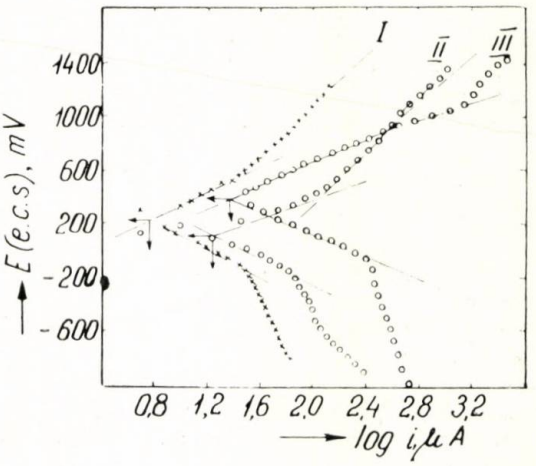


Fig. 4. Curbe de polarizare caracteristice sistemului AsO_4^{3-}/AsO_4^{3-} pe grafit. Soluții: I (x)—10; II (•)—7; III (0) — 2 (tabela 1).
Timp de înregistrare: 3 min.

Tabela 2

DATE CINETICE PRIVIND SISTEMUL AsO^{-}/AsO_3^{3-} PE GRAFIT SPECTRAL

Sol. nr.	Concentrația As_2O_5, moli/l	Concentrația As_2O_3, moli/l	*p*H	Est. (ecs), mv	b_a mV	b_c mV	i_0 10^5 A/cm²	αa	αc
1	5.10^{-2}	5.10^{-2}	0,96	400	270	260	7,6	0,11	0,115
5	10^{-2}	10^{-2}	2,1	360	300	—	1,45	0,1	—
6	10^{-2}	10^{-2}	3,1	320	300	260	1,2	0,1	0,115
7	10^{-2}	10^{-2}	9,3	120	280	240	5,8	0,11	0,12
8	10^{-2}	10^{-2}	12,4	—120	260	—	9,6	0,115	—
9	10^{-2}	10^{-2}	3,5	340	250	300	1,6	0,12	0,1
10	10^{-2}	10^{-2}	7,2	240	340	260	2,1	0,09	0,115

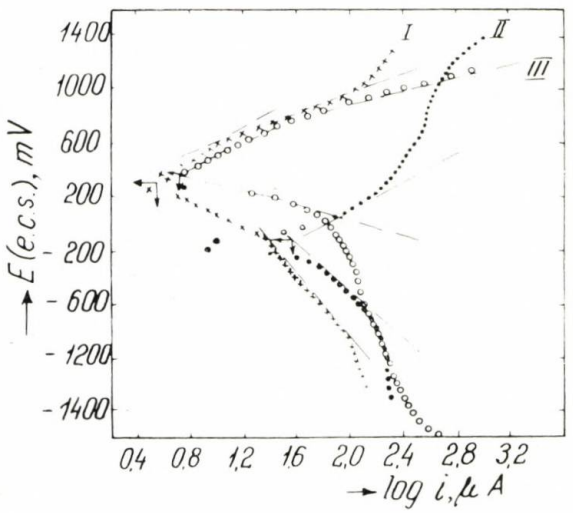


Fig. 5. Curbe de polarizare caracteristice sistemului AsO_4^{3-}/AsO_4^{3-} pe grafit. Soluții: I (x) — 9; II (●) — 4; III (0) — 1 (tabela 1).
Timp de înregistrare: 3 min.

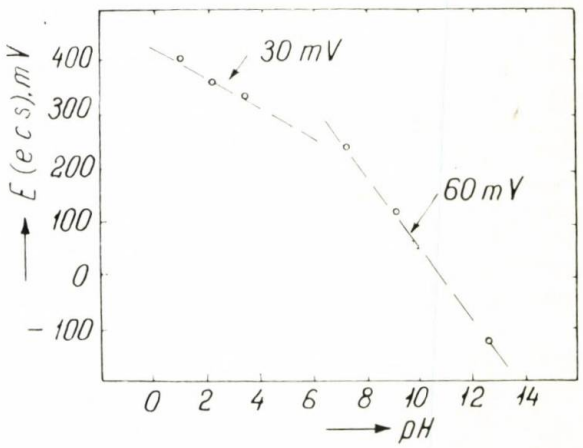


Fig. 6. Dependența E — *p*H pentru sistemul AsO_4^{3-}/AsO_4^{3-} pe grafit. ($C_{AsO_4^{3-}}/C_{AsO_4^{3-}} = 1$

Examinarea datelor din tabela 2 arată că atît procesul anodic, cît și cel catodic sînt caracterizate de valori mari ale pantelor $\Delta E/\Delta \log i$ și mici ale coeficienților de transfer ($\alpha \leqslant 0{,}12$), fapt care presupune existența unei etape foarte lente în proces. Deși valorile coeficienților de transfer, calculate aici, sînt aproximative, avînd în vedere că reprezentările în coordonate Tafel fac abstracție de procesul de difuziune, ele constituie, totuși, valori orientative pe baza cărora se poate aprecia procesul ca puternic ireversibil.

În favoarea supoziției privind ireversibilitatea puternică a procesului studiat pledează, de asemenea, și valorile foarte mici ale curentului de schimb ($i_o \simeq 10^{-5}$ A/cm²) și ale constantei aparente de viteză ($k_s \simeq 10^{-9} - 10^{-10}$ cm/s).

Reprezentările semilogaritmice au permis determinarea potențialelor de echilibru ale sistemului (prin metoda uzuală a intersecției tangentelor la pantele Tafel). Valorile acestora arată dependența potențialelor de *p*H-ul soluției; în figura 6 se arată că, la $p\text{H} < 4$, variația potențialelor este de 30 mV/*p*H, iar la $p\text{H} > 4$, de 60 mV/*p*H, în acord cu echilibrele ce se stabilesc între specia oxidată și redusă [8].

Concluzii

Studiul cinetic al sistemului AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} pe grafit spectral, efectuat pe baza caracteristicilor de polarizare trasate în condiții hidrodinamice staționare, permite să se aprecieze următoarele:

1. Reacția de reducere a AsO_4^{3-} este puternic influențată de *p*H-ul soluției. Distingerea clară a procesului pe curbele curent-potențial are loc numai în soluții neutre, cînd acest proces este redat la valori ale potențialelor de la —100 la —800 mV/ecs, după care se produce degajarea hidrogenului.

În soluții acide, procesul este mascat de reacția de degajare a hidrogenului, care, în aceste condiții, are loc mult mai repede. În soluții alcaline, procesul nu poate fi redat clar, datorită situării potențialului staționar (de echilibru) al sistemului în domeniul de reducere al AsO_4^{3-}.

2. Atît procesul de reducere, cît și cel de oxidare caracteristice sistemului AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} pe grafit spectral sînt ireversibile ($\alpha \leqslant 0{,}12$; $i_o = 10^{-5}$ A/cm²; $k_s = 10^{-9}$ cm/s). Valorile foarte mici ale coeficientului de transfer și ale constantei de viteză permit să se considere etapa de adsorbție ca etapă determinantă a procesului.

3. Potențialele staționare, determinate din intersecția pantelor Tafel, sînt potențiale reversibile; dependența acestora de *p*H (de circa 30 mV/*p*H pentru $p\text{H} < 4$ și de 60 mV/*p*H pentru $p\text{H} > 4$) arată că la echilibrul care se stabilește între AsO_4^{3-} și AsO_3^{3-} participă ionii H^+.

Bibliografie

1. Catherino, A. H., J. Phys. Chem. **71**, 1971, p. 268.
2. Zaharov, A. V., și Songhina, A. C., J. Fiz. Him., nr. 3, 1964, p. 767.
3. Zaharov, A. V., Songhina A. C., și Kohuțcaia F., Electrohimia, nr. 11, 1971, p. 1 702.
4. Lukianiceva, I. V., Tihomirova, I. V., și Bogoțki, E. V., Electrohimia nr. 1, 1965, p. 262.
5. Bood, V., și Breiter, M., Electrochim. Acta, nr. 5, 1961, p. 145.
6. Bill, T. G., și Knorr, A. C., Z. Elektrochem. **64**, 1960, p. 270.
7. Hoare, P. J., Electrochim. Acta, nr. 11, 1966, p. 203.
8. Atanasiu, I. A., și Neață-Bălescu, M., Rev. Chim. nr. 8, 1972, p. 473.
9. Delahay, P., și Berzins, P. J. Am. Chem. 77, 1955, p. 6 448

▲ ▲ ▲

Romaniţa Dobre

COROZIUNEA ATMOSFERICĂ ŞI PREVENIREA EI

Protecţia diferitelor piese metalice împotriva coroziunii prezintă aspecte variate, în funcţie de mediul agresiv în care acestea se găsesc. Astfel, problemele de protejare a pieselor metalice aflate într-un mediu agresiv lichid sînt cu totul diferite de acelea care se ridică atunci cînd mediul agresiv este reprezentat de o atmosferă gazoasă.

Coroziunea apărută în prezenţa unei atmosfere agresive (H_2S, CO_2, SO_2, NO_2, O_2 şi H_2O) poartă numele de coroziune atmosferică şi este o formă deosebită de manifestare a coroziunii electrochimice, datorată existenţei unor potenţiale diferite ale metalelor, respectiv uşurinţei acestora de a forma oxizi [1].

Actualmente se apreciază că circa 10% din producţia mondială de oţel se pierde sub acţiunea corosivă a mediului înconjurător, metodele de protecţie utilizate putîndu-se grupa în două categorii [2]:

— aplicarea unei bariere impermeabile pentru a se izola suprafaţa metalică de atmosfera care o înconjoară, utilizîndu-se în acest scop diferite tipuri de acoperiri;

— modificarea atmosferei înconjurătoare, prin utilizarea unui deshidratant sau a unui inhibitor în fază de vapori [3].

I. Substanţe utilizate ca inhibitori volatili de coroziune

Din anul 1945, cînd a fost brevetat primul inhibitor volatil de coroziune, sinteza acestor substanţe cu proprietăţi de protecţie deosebite a cunoscut o mare dezvoltare. Marea varietate de substanţe utilizate ca inhibitori volatili de coroziune a impus necesitatea stabilirii unor criterii de clasificare a acestor substanţe, dintre care cele mai importante sînt:

1) natura părţii cationice.
2) gradul de protecţie pe care îl conferă.
3) natura procesului electrochimic pe care îl anihilează.
4) tipul mecanismului de acţiune.
5) natura materialului căruia îi conferă protecţia.

1. Natura părţii cationice

Din acest punct de vedere, inhibitorii se pot grupa în două mari categorii:

a) inhibitori volatili de tip anorganic, cum ar fi: hidroxidul de amoniu, cromaţii, fosfaţii, azotaţii, azotiţii şi carbonaţii

b) inhibitori de tip organic, grupaţi la rîndul lor în:

— săruri ale bazelor organice cu acizii anorganici [4 — 13];

— săruri ale bazelor organice cu acizii anorganici [5 — 13];

— nitroderivaţi [12, 14];

— esteri ai acizilor organici şi anorganici [6, 12];

— acizi organici [10];

— substanţe cu funcţie aminică cu structuri şi greutăţi moleculare diverse [5 — 9, 12, 15, 16];

— substanţe cu structuri de carbamide [11, 17];

— derivaţi de tiouree (17 — 19].

O clasificare din punctul de vedere al structurii chimice a substanţelor utilizate ca inhibitori volatili este dificil de a se realiza, cu atît mai mult cu cît se utilizează comercial amestecuri de substanţe cu diferite compoziţii.

2. Gradul de protecţie pe care îl conferă

Din acest punct de vedere, inhibitorii volatili se pot împărţi în [20, 21]:

— inhibitori periculoşi;

— inhibitori siguri.

Inhibitorii periculoşi sînt astfel denumiţi, întrucît, în cazul în care nu sînt adăugaţi în cantităţi suficiente, pot provoca coroziunea în puncte, ei fiind de cele mai multe ori inhibitori anodici şi determinînd apariţia unor cavităţi punctiforme adînci, la un număr relativ mic de anozi.

Inhibitorii siguri, chiar dacă sînt utilizaţi în cantităţi insuficiente, nu determină niciodată accelerarea coroziunii, ei făcînd parte din grupa inhibitorilor catodici.

3. Natura procesului electrochimic pe care îl anihilează

Inhibitorii se pot grupa, din acest punct de vedere, în următoarele categorii [21, 22]:

— inhibitori anodici;

— inhibitori catodici;

— inhibitori cu acţiune mixtă.

Inhibitorii anodici au tendinţa de înnobilare a potenţialului staţionar al metalului, fără ca acesta să se modifice către valori negative. Viteza de coroziune se micşorează fie prin frînarea trecerii ionilor în soluţie, fie micşorînd suprafaţa anodică datorită formării unor pelicule de protecţie.

Inhibitorii catodici întîrzie degajarea hidrogenului, modificînd potenţialul staţionar în sens pozitiv.

Inhibitorii cu acţiune dublă modifică atît procesele electrochimice de la catod, cît şi pe cele de la anod, în această categorie încadrîndu-se cei mai mulţi dintre inhibitorii volatili cunoscuţi.

4. Tipul mecanismului de acţiune

În raport cu tipul mecanismului de acţiune se cunosc următoarele grupe de inhibitori volatili [23]:

— inhibitori care formează o peliculă protectoare;

— inhibitori care, prin reacție cu suprafața metalului, formează un strat filmogen;
— inhibitori care neutralizează acizii prezenți în mediu;
— inhibitori higroscopici, care absorb umiditatea atmosferică.

Modul concret în care acționează fiecare tip de inhibitor va fi discutat în legătură cu mecanismul de acțiune a acestor substanțe.

5. Natura materialului căruia îi conferă protecția

Cea mai mare parte dintre compușii utilizați în practică se pot grupa în următoarele clase [10]:
— inhibitori pentru metale feroase;
— inhibitori pentru metale neferoase.

În categoria inhibitorilor volatili utilizați pentru metale feroase, mai des întîlniți sînt: nitriții de amine [24, 25], esterii organici ai acizilor dicarboxilici [11] și carbonații de amine [26]. Pentru metale neferoase, cei mai indicați inhibitori volatili de coroziune sînt carbonații și nitrații de amine.

Eficiența inhibitorilor volatili, în funcție de natura materialului, poate fi discutată și în legătură cu starea suprafeței metalului ce trebuie acoperit. Dacă inhibitorul volatil de coroziune acționează prin formarea unui film la suprafața metalului, atunci neregularitățile de pe suprafață permit aderarea mai intensă a substanței la metal. În cazul în care substanța utilizată ca inhibitor acționează prin intermediul unor procese electrochimice, atunci prezența unei suprafețe insuficient șlefuite favorizează accelerarea coroziunii.

II. Mecanismul de acțiune a inhibitorilor volatili

Pe măsura dezvoltării protecției anticorosive prin inhibitori volatili, au fost emise diferite ipoteze asupra acțiunii acestora, aceste ipoteze sintetizîndu-se în următoarele idei:
— inhibitorii reduc suprafața metalică hidrofilă, prin aceasta împiedicînd reacția metalului cu mediul înconjurător [10];

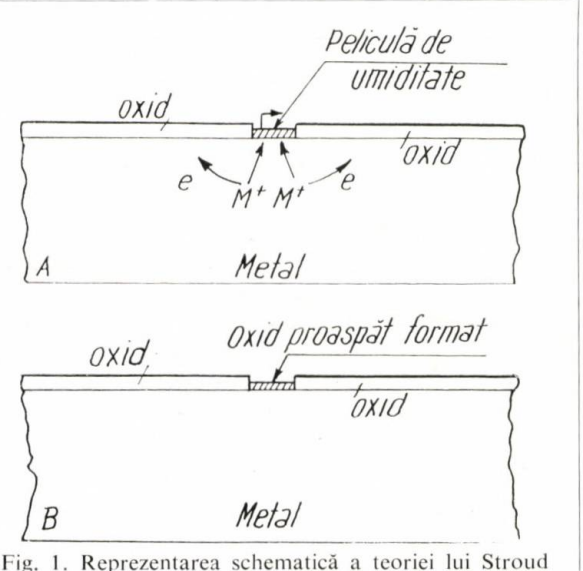


Fig. 1. Reprezentarea schematică a teoriei lui Stroud și Vernon

— inhibitorii alcalinizează mediul la o valoare de *p*H la care viteza procesului de coroziune începe să devină extrem de mică [13];
— inhibitorii produc la interfață o rezistență chimică care reduce curentul de coroziune la minimum [27];
— inhibitorii saturează spațiul înconjurător, reducînd umiditatea relativă sub valorile critice [28].

Nici una din ipotezele menționate nu prezintă o verificare experimentală temeinică, iar R o s e n f e l d [29] arată că, în principiu, inhibitorii volatili pot proteja metalul împotriva coroziunii pe două căi:
— neutralizarea agenților de coroziune;
— pasivizarea metalului.

Majoritatea inhibitorilor protejează suprafața metalului, reacționînd cu aceasta după adsorbția lor pe metal. Adsorbția inhibitorilor nu este un proces momentan și necesită un timp oarecare, ceea ce demonstrează că este de natură chimică, și nu fizică. La această suprafață se condensează, pe lîngă inhibitori și apă, care determină hidroliza inhibitorului, dînd naștere la molecule de electroliți nedisociate, cationi organici, ioni hidroxili, ioni anorganici complecși și alte tipuri de ioni, în funcție de structura inhibitorului. Fiecare din aceste particule pot să reacționeze pe suprafața metalului, schimbîndu-i proprietățile electrochimice [30].

Astfel, în cazul în care inhibitorul volatil are o structură aminică, în urma hidrolizei rezultă cationi organici, ioni hidroxil și molecule nedisociate prin reacția:

$$R-NH_2 + H_2O \rightleftarrows (R-\overset{+}{N}H_3)\,OH^- \rightleftarrows R-\overset{+}{N}H_3 + OH^-$$

Cationii organici, datorită sarcinilor pozitive, se adsorb pe suprafața încărcată negativ a metalului. Ionii hidroxil oxidează suprafața metalului și formează compuși insolubili cu aceasta, conform ecuațiilor:

$$Fe + 2OH^- \rightarrow FeO + H_2O + 2e$$
$$2Fe + 6OH^- \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O_3 + 6e$$
$$3Fe + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O + 8e$$

De asemenea, ionii hidroxil pot să acționeze în sensul îmbunătățirii adsorbției cationilor, deoarece, dacă suprafața metalică este încărcată pozitiv, ea respinge în primă fază cationii. În acest caz are loc, mai întîi adsorbția ionilor hidroxil, care transformă sarcina pozitivă a suprafeței metalului în una negativă, și numai după aceea se realizează adsorbția cationilor.

S t r o u d și V e r n o n [26] emit o teorie electrochimică asupra procesului inhibării coroziunii cu ajutorul inhibitorilor volatili, teorie prezentată în figura 1.

Astfel, pelicula de umiditate care se depune în zona anodică determină o coroziune spontană. Deși în timp apare un produs de coroziune care acoperă eventual zona anodică de dizolvare a metalului, acesta nu reduce viteza de coroziune, ci dimpotrivă micșorîndu-se suprafața supusă coroziunii, apare o intensificare a procesului. În faza B, pelicula de umiditate a adsorbit inhibitorul volatil de coroziune, care în general manifestă un caracter oxidant, și astfel ionii metalici sînt transformați pe loc în oxid metalic, preparînd în felul acesta figurile din pelicula de oxid și reducînd viteza de coroziune.

Se admite că inhibitorii volatili afectează atît procesele anodice, cît și cele catodice. S t r o u d și

Vernon [20] consideră, de exemplu, că azotitul de diciclohexilamină este volatilizat și transportat la suprafețele metalice, unde se condensează sau se dizolvă în umiditatea condensată. Ei consideră că inhibarea s-ar datora ionului azotit, care dă următoarele reacții de oxidare:

$$Fe + HO_2^- \rightarrow FeO + HO^-$$
$$NO^- + 1/2O_2 \rightarrow NO_2^-$$

în felul acesta întrerupînd discontinuitățile din pelicula de oxizi, prin formarea unui oxid proaspăt.

Un număr important de autori consideră că mecanismul de acțiune a inhibitorilor volatili este asemănător cu acela al substanței inhibitoare ce acționează în soluții apoase. Radicalul organic este necesar numai pentru transportul anionului de protecție către suprafața metalică [31].

Cercetările electrochimice în straturile subțiri ale electroliților au arătat că, în cazul prezenței în fază gazoasă a vaporilor compușilor volatili, aceștia deplasează potențialul către valorile pozitive [32], ceea ce înseamnă micșorarea vitezei reacției anodice, dar și accelerarea reacției catodice, simultan, așa cum rezultă din figurile 2 și 3.

Garz și Schwabe [33] consideră că procesele de coroziune în fază gazoasă a metalelor se desfășoară după un mecanism electrochimic, atunci cînd există o cantitate suficientă de umiditate pentru a forma pe suprafața metalului o peliculă de umiditate. În cazul în care faza gazoasă conține un inhibitor. acesta poate acționa, în general, pe două căi:

— inhibitorul poate să pătrundă în pelicula de umiditate și să participe la procesele ulterioare la fel ca în soluție apoasă, teoria fiind aplicabilă, în special, în cazul substanțelor hidrofile;

— inhibitorul, în cazul în care este o substanță hidrofobă, intră în concurență cu cinetica de adsorbție a umidității existente în atmosferă, iar în cazul în care are o aderență bună la suprafața metalului, va împiedica formarea unei pelicule de apă și toate fenomenele ulterioare de coroziune.

Mindowicz și Puchalska [34, 35] arată că problemele esențiale legate de elucidarea acțiunii inhibitorilor volatili sînt:

— mecanismul de transfer al vaporilor din faza lor proprie în fază gazoasă, fenomen care se poate realiza prin: evaporare în formă moleculară a substanței, prin hidroliză în prezența umidității și prin disociere termică;

— mecanismul de protecție a suprafeței metalului, care se realizează prin dizolvarea inhibitorului sau a produselor sale de disociere în pelicula de apă, după care acesta poate să acționeze în diferite moduri, pentru realizarea protecției.

Majoritatea ipotezelor făcute în legătură cu acțiunea inhibitorilor volatili nu au o confirmare temeinică experimentală. Datorită condițiilor speciale de utilizare mecanismul acțiunii inhibitorilor volatili este cu mult mai complex decît al inhibitorilor obișnuiți de contact iar eficiența lor de protecție depinde de o serie de caracteristici fizico-chimice a acestor substanțe și de posibilitatea pe care o au acești produși studiați de a modifica cinetica reacțiilor electrochimice ce determină procesul de coroziune.

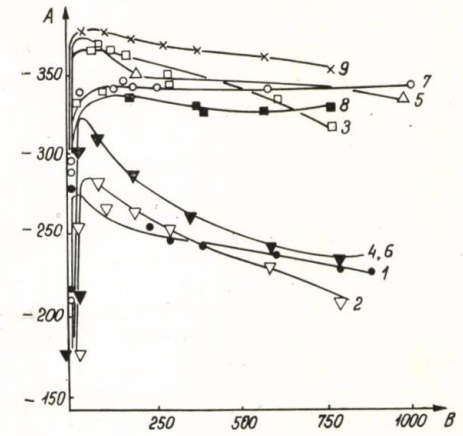


Fig. 2. Polarizarea anodică a electrodului de oțel în atmosferă de inhibitori volatili:

A — potențial, mV; *B* — densitatea curentului, A/cm²
Inhibitorii: 1 — morfolină, 2 — carbonat de morfolină, 3 — cinamat de morfolină; 4 — diciclohexilamină; 5 — azotit de diciclohexilamină; 6 — ciclohexilamină, 7 — carbonat de diciclohexilamină; 8 — benzoat de ciclohexilamină; 9 — fără inhibitori în soluție de Na_2SO_4 0,1 *n*

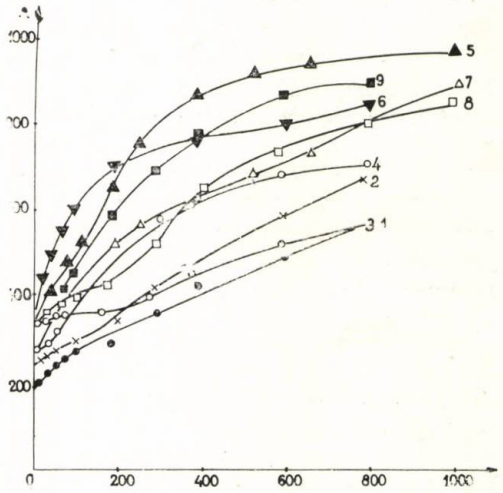


Fig. 3. Polarizarea catodică a electrodului de oțel în atmosferă de inhibitori volatili:

A — potențial, mV; *B* — densitatea curentului, A/cm²
Inhibitorii: 1 — morfolină; 2 — carbonat de morfolină; 3 — cinamat de morfolină; 4 — diciclohexilamină; 5 — azotit de diciclohexilamină; 6 — ciclohexilamină; 7 — carbonat de diciclohexilamină; 8 — benzoat de ciclohexilamină; 9 — fără inhibitori în soluție de Na_2SO_4 0,1 *n*.

III. Factorii care influențează acțiunea inhibitorilor volatili

Pe lîngă legătura care există între puterea de inhibare și structura chimică a substanței, în procesul complex al coroziunii atmosferice, intervin o serie de factori mai mult de natură fizică, a căror acțiune este indispensabil legată de evaluarea proprietăților potențial active ale compușilor utilizați ca inhibitori. Printre acești factori se pot enumera:

1) concentrația și solubilitatea;
2) concentrația în ioni de hidrogen;
3) natura filmului adsorbit;
4) temperatura;
5) perioada de protecție;
6) efectul apei;
7) efectul nemetalelor.

1. Eficacitatea unui inhibitor depinde de solubilitatea sa în condensat [11], în cazul în care acesta este apos şi de concentraţia acestuia. Compuşii utilizaţi ca inhibitori volatili prezintă un maximum de proprietăţi inhibitoare, atunci cînd se menţine un echilibru între inhibitorul solid, vaporii săi în aer şi inhibitorul depus pe metal. Din punctul de vedere al solubilităţii, inhibitorii volatili de coroziune se pot împărţi în două categorii:

— inhibitori mai mult sau mai puţin solubili, formînd pe suprafaţa metalică un strat foarte subţire care îl izolează de atacul mediului agresiv;

— inhibitori care odată dizolvaţi în condensat împiedică sau încetinesc procesul corosiv prin acţiunea acestora asupra reacţiei catodice sau anodice caracteristice procesului de coroziune.

2. În cazul în care transferul de inhibitori în fază de vapori se produce cu ajutorul produselor volatile de disociere hidrolitică, sau termică, se pare că soluţia apoasă de inhibitori poate asigura o protecţie adecvată numai atunci cînd *p*H-ul soluţiei este de 8,0 $\pm$ $\pm$0,5 [36]. *p*H-ul preparatului inhibitor afectează nu numai volatilitatea inhibitorului, ci şi eficacitatea acţiunii sale, după ce acesta atinge suprafaţa metalică.

3. Tipul de film format prin adsorbţia la interfaţa metal-apă este important pentru studiul eficacităţii inhibitorului. Suprafeţele metalice expuse acţiunii vaporilor de inhibitori în incinte închise se găsesc acoperite de către un strat hidrofob. Se pare că rezultă o protecţie mai bună în cazul prezenţei simultane a unui acid şi a unei amine, datorită acţiunii de cooperare între aceste două substanţe pentru a da un monostrat mai eficient decît acela format de către un singur reactiv. Harknis şi Florence [37] arată că filmul de substanţă este puternic adsorbit şi acesta serveşte drept tampon pentru menţinerea *p*H-ului optim la interfaţă, în vederea realizării unei bune rezistenţe la coroziune.

4. Eficacitatea inhibitorilor este funcţie de temperatură [11], iar utilizarea lor la temperaturi ridicate depinde de stabilitatea sa termică. O scădere rapidă a temperaturii poate reduce substanţial acţiunea inhibitorului, datorită micşorării tensiunii sale de vapori, iar acţiunea corosivă creşte, ca urmare a unei condensări suplimentare.

5. Toţi inhibitorii volatili necesită o oarecare perioadă de timp, pentru a produce o atmosferă protectoare, aceasta în funcţie de volatilitatea inhibitorului, temperatură, volumul spaţiului de aer şi distanţa pe care trebuie să o parcurgă substanţa pentru a atinge suprafaţa metalului.

6. Inhibitorul volatil are, în general, o structură cristalografică de tipul unei catene lungi de atomi de carbon care îi conferă o solubilitate diferenţiată în apă. În urma unui contact prelungit cu apa scade greutatea moleculară a acestor substanţe şi apare fenomenul de desorbţie a stratului protector [38]. În condiţiile unei mari umidităţi se observă o scădere a fenomenului de inhibare şi toate substanţele utilizate pînă la această dată ca inhibitori volatili au o solubilitate parţială în apă.

7. Inhibitorii sînt, în general, indicaţi pentru protecţia suprafeţelor metalice. În multe cazuri, însă, ei vin în contact cu materiale nemetalice, efectul reacţiilor dintre inhibitori şi aceste nemetale constituind obiectul a numeroase studii. În majoritatea cazurilor, se constată o decolorare a straturilor de acoperire [39] sau, dacă vin în contact cu materiale plastice, s-a observat un proces de înmuiere a polimerilor [40].

Concluzii

Această lucrare îşi propune prezentarea procesului de coroziune atmosferică şi, în acelaşi timp, a modalităţilor pentru prevenirea acestui proces. S-au trecut în revistă principalele clase de substanţe cunoscute a fi utilizate ca inhibitori volatili şi, de asemenea, s-a încercat explicarea unui mecanism de acţiune a acestor substanţe. În partea finală se indică principalii factori care pot să influenţeze activitatea protectoare a substanţelor ce sînt indicate a avea o eficienţă anticorosivă în cazul procesului de distrugere a metalelor în atmosferă.

Bibliografie

1. Mantovani, G. Metallurgia Italiana **XLVII**, nr. 10, 1955, p. 333
2. Rosenfeld, I. L. şi Persiantseva V. P. Zhur. Priklad Khim. **34**, nr. 10, 1961, p. 2 239
3. Zavadsky, J. Chemik. **25**, nr. 1, 1972, p. 20
4. Rosenfeld, I. L. şi Persiantseva, V. P. Khim Nauka i prom. III nr. 4, 1958, p. 500
5. Waxter, A., Sky, C. şi Stillman, N. Corrosion. **7**, nr. 9, 1951, p. 284
6. Stroud, E. G. şi Vernon, W. H. J. Appl. Chem. **2**, nr. 3, 1953, p. 166
7. Tomaşov, N. D. Bernkstis, C. G. Issledovania po korozii metallov, nr. 6, 1959, p. 53
8. Nesmeianova, C. A. şi Ghinsberg, S. A. Trudî gasudarstvenovo Instituta chimiceskoi promislenosti nr. 3, 1955.p. 26
9. Rosenfeld, I. L. şi I. T. Pavluskaia, I. T. Zavodskaya Lab. 21, nr. 4, 1965, p. 437
10. Cimetiere, C. Chim. Mod., **4**, nr. 30, 1959, p. 321
11. Becker, H. R. Ind. Eng. Chem. **46**, nr. 12, 1954, p. 25929
12. Persiantseva, V. P. şi Rosenfeld, I. L. Issledovania po korozii metallov, nr. 5, 1959, p. 41
13. Kohen, W. şi Braun, M. Combustion. **25**, nr. 7, 1954, p. 55
14. Rosenfeld, I. L. şi Persiantseva, V. C. Khim. Nauka i Prom. 3, nr. 4, 1958, p. 500
15. Mantovani, G. Corrosion et Anticorrosion **6**, nr. 7—8, 1958, p. 258
16. Golianitsky, O. I. Uchenie Zapiski Celiabinsk Gosudarstv. Pedagog Inst. **3**, nr. 1, 1957, p. 57
17. Agarwala, A. S. Tripathi, K. C. Werkstoffe Corosion **18**, nr. 1, 1967, p. 15
18. Agarwala, A. S. şi Tripathi, K. C. Trans. Indian. Inst. Metals 1964, p. 139
19. Rosenfeld, I. L. Persiantseva, V. P. Terentiev, P. B. şi Polteva, M. N. Zhur. Priklad. Khim. **34**, nr. 9, 1961, p. 2047
20. Rowden, S. Corrosion Technology **5**, nr. 4, 1958, p. 117
21. Gambert, M. Corrosion Anticorrosion, **11**, nr. 4, 1963, p. 125
22. Frasch, J. Corrosion Anticorrosion **14**, nr. 5, 1966, p. 204
23. Müller, G. şi Schwabe, C. Chemische Technik, **13**, nr. 5, 1961, p. 268
24. Oreseanin, R. Zastita Materijala **18**, nr. 3, 1970, p. 12
25. de Botaafsche, N. V. Petroleum Moatschaffij. Duch. **73**, 1954, p. 356
26. Stroud, I. şi Vernon, W. J. Appl. Chemie **2**, 1952, pg. 178
27. Hackerman, N. şi Sudbury, J. D. J. Electrochem. Soc. 97, nr. 4, 1950, p. 109
28. Polianitsky, O. I. „Volatile Inhibitor of. Atmosfpheric Corrosion of Ferrous Metals" — Published Celiabisnk, 1958, p. 256
29. Rosenfeld, I. L. Persianstseva, V. P. şi Terentiev, P. A. „Second International Congress Metallic Corrosion" — New York City 1963, Published 1966, NACE Houston 1966, p. 326
30. Satori, N. şi Genzo, H. Denki Kagaku Zassi **39**, nr. 12, 1971, p. 965
31. Orwonoska, M. şi Schklarza, Z. Smiaslovska, Zach. Metal 8, nr. 5, 1972, p. 523
32. Mantovani, G. Gazz. Chim. Italiana, **89**, 1959, p. 1687
33. Garz, I. şi Schwabe, C. Werskstoffe Korosion, **14**, nr. 10, 1963, p. 842
34. Mindowicz, J. şi Pucealska, D. Corrosion Sci. **4**, 1964, p. 179
35. Fiaud, Ch. şi Talbot, J. Bull. Soc. Chim France, nr. 2, 1968, p. 528
36. Melker, J. şi Tisman W. J. Phys, Chem. **56**, 1952, p. 399
37. Harkins, A. şi Florence, A. J. Chem. Phys. **6**, 1938, p. 847
38. Levin, S. Z., Gintzberg, S. A. Dinner, I. S. şi Kucinsky, V. N. Symposium Europeen sur les Inhibiteurs de Corrosion. Comptes Rendue. Universita Degli Studii di Ferrara — Ferrara 1966, p. 765
39. Warmwen, F. şi Mercer, A. D. J. Appl. Chem. **2**, 1950, p. 150
40. * * * Prospect V.P.I. Company Schell — O nouă metodă de ambalare pentru evitarea coroziunii — Traducere I.D.T. 1952

▲ ▲ ▲

Sanda Lupan, M. Protopopescu şi T. Ponta

Determinarea urmelor de Pt, Pd, Rh şi Au din roci prin metoda combinată docimazie-spectrografie de emisie

Determinarea concentraţiilor mici de metale nobile din roci constituie o problemă dificilă, deoarece, în majoritatea cazurilor, ele se găsesc mult sub 1 g/t [1].

Sensibilitatea metodelor de analiză: absorbţia atomică [2], spectrografia de emisie [3], colorimetria [4] etc., este insuficientă.

Activarea cu neutroni ajunge la o limită de detecţie mai joasă, însă neomogenitatea probelor introduce erori statistice [4]. În plus, exactitatea metodelor directe este influenţată de numeroase şi importante interferenţe datorate celorlalte elemente din probe.

Metodele chimice complexe de analiză, care folosesc o concentrare prealabilă, necesită numeroase etape de lucru, pe parcursul cărora se pot pierde cantităţi apreciabile din conţinutul de metale nobile.

Acest fapt i-a determinat pe autori să pună la punct o metodă sensibilă şi exactă pentru determinarea concentraţiilor foarte mici, din aceste metale în probe de roci.

1. Principiul metodei

În vederea obţinerii unor limite de detecţie foarte scăzute, s-a căutat să se realizeze cuplarea unei tehnici avantajoase de concentrare (cu valoare ridicată a raportului de îmbogăţire) şi a randamentului de extracţie, cu o metodă cît mai sensibilă de analiză.

Ocurenţa metalelor platinice în roci, sub formă de aliaje metalice, ca faze de sine stătătoare şi cu distribuţie neomogenă în probe [1], necesită luarea în lucru a unei cantităţi de ordinul sutelor de grame, în vederea obţinerii unei probe medii cît mai reprezentative.

Din studierea literaturii de specialitate, rezultă că cea mai convenabilă metodă de concentrare este metoda docimazică [5]. Deşi cunoscută de mult timp, ea nu a putut fi înlocuită pînă acum cu alte metode, deoarece permite prelucrarea unor cantităţi mari de probă (de ordinul sutelor de grame), ceea ce duce la probabilitatea obţinerii unor rezultate statistice reproductibile şi la atingerea unui factor de îmbogăţire cu valori de la 3 000—30 000 şi, în acelaşi timp, permite o bună separare a metalelor nobile de alte elemente care pot influenţa nefavorabil exactitatea analizei.

Această metodă de concentrare se aplică platinei, paladiului şi aurului cu randamente ridicate de extragere din roci, 80—95%, şi rhodiului, cu randament de 50—70%. Nu poate fi aplicată în cazul osmiului şi ruteniului, din cauza volatilizării oxizilor în timpul procesului de docimazie. Nici iridiul nu se poate concentra, deoarece el nu formează un aliaj omogen cu plumbul şi argintul, însă se regăseşte la sfîrşitul procesului de topire sub formă de suspensie, ca fază metalică separată în regulusul de plumb sau în partea de jos a acestuia, de unde se pierde la prelucrarea ulterioară [5].

Ca metodă propriu-zisă de analizare a concentratului a fost aleasă spectrografia optică de emisie, întrucît se poate efectua rapid determinarea directă pe bobiţa de argint, cu o limită de detecţie coborîtă şi o precizie acceptabilă.

2. Concentrarea prin docimazie

2.1. *Prepararea probelor*

Probele de roci se mojarează la o granulaţie medie de 50—60 μm, apoi se supun operaţiilor de îndepărtare a elementelor ce deranjează bunul mers al extracţiei şi al analizei spectrale.

Desulfurarea şi dezarsenizarea. Sulful din sulfuri şi arsenul din arsenuri împiedică bunul mers al docimaziei şi al cupelării. Pentru aceasta, probele se aşază pe tăvi de ceramică refractară şi se prăjesc în aer la 300—800°C timp de 1/2 — 4 ore în funcţie de conţinutul în sulfuri şi arsenuri. Sulful este îndepărtat astfel ca bioxid de sulf, iar arsenul ca trioxid.

Îndepărtarea Ni, Cr, Co, Cu şi Fe. În cazul probelor cu conţinuturi de nichel, crom, cupru, cobalt peste 5% şi fier peste 15% aceste elemente trebuie îndepărtate, deoarece deranjează operaţia de cupelare şi de determinare spectrală.

Dacă nu se îndepărtează în prealabil elementele mai sus menţionate, în timpul operaţiei de topire cantităţi însemnate din ele se acumulează în regulusul de plumb. În finalul operaţiei de cupelare, aceste elemente împiedică îndepărtarea totală a plumbului din bobiţa de argint. Astfel se obţine o bobiţă care conţine pe lîngă argint, aur, metale platinice şi cupru, crom, cobalt, nichel, fier şi plumb. Acest lucru duce la apriţia unor erori de matrice importante la determinarea spectrală.

Probele desulfurate şi dezarseniate se amestecă în proporţie de 100 g probă: 30 g rumeguş şi se tratează cu 100 ml acid sulfuric concentrat, într-o capsulă de porţelan.

Se încălzesc pe baia de nisip la 380—400°C pînă la dispariţia vaporilor de trioxid de sulf. După răcire se adaugă 300 ml acid sulfuric 5—10%, se ţin 1—2

ore pe baia de nisip și se lasă peste noapte. A doua zi se filtrează, în filtrat trecînd sulfații metalelor deranjatoare, împreună cu mici cantități de metale nobile, care trebuie separate din soluție. Această tratare se poate evita în cazul concentratelor prin diluarea probelor cu un silicat liber de metale nobile.

2.2. *Topirea și extragerea*

Metoda de extragere, bazată pe proprietatea plumbului metalic, format „in situ", de a se alia cu metalele nobile din roca dezagregată, prin topire cu un flux adecvat, este cunoscută în toate laboratoarele de specialitate [5]. Totuși, pentru obținerea unor rezultate mulțumitoare, a fost nevoie de numeroase încercări, pentru a stabili fluxul cel mai adecvat pentru dezagregarea completă a probei și obținerea unei zguri de viscozitate mică, permițînd migrarea metalelor nobile și colectarea lor în plumbul topit.

În funcție de concentrația presupusă în metale platinice, se iau în lucru 10—200 g de probă. Se adaugă 5 mg argint sub formă de azotat de argint, 60 g cuarț, liber de metale nobile și se amestecă intim cu următorul flux:

Litargă	200 g
Carbonat de sodiu	150 g
Borax	70 g
Făină	15—20 g
Cărbune	10—15 g

Acest amestec se introduce în oala de topire din ceramică specială. Deasupra se adaugă 10 g clorură de sodiu. Oalele cu probe se introduc în cuptoare electrice și se încălzesc circa o oră la 1200°C. Se scot din cuptor, se răcesc, se sparge fundul oalelor, extrăgîndu-se regulusul de plumb.

În cazul probelor cu concentrații mari de metale platinice (peste 1 g/t) se repetă operația de extragere din zgura de la prima topire și din materialul primei cupele.

Este necesar ca prin probe de control, pe substanțele și reactivii folosiți la prepararea și pregătirea fluxului, să se verifice puritatea lor în vederea evitării erorilor. Adesea litarga și cuarțul conțin urme de aur, iar cuarțul în plus urme de paladiu.

3. Cupelare-concentrare

Regulusul de plumb obținut, este supus operației de cupelare în cuptoare electrice speciale la 900—1100°C, în cupele din făină de oase. Plumbul se volatilizează și în parte este absorbit de cupelă, iar pe fundul cupelei se obține o bobiță de argint care conține aur, platină, paladiu și rhodiu.

Bobița de argint se răcește cu apă, se introduce în acid clorhidric diluat, pentru îndepărtarea urmelor de incrustații din cupelă care prin conținutul lor de calciu și magneziu dau erori de matrice la determinarea spectrală.

4. Prepararea etaloanelor

Etaloanele se prepară prin introducerea unor cantități cunoscute de elemente platinice și aur, ca metal sau soluții, în probe sterile. Apoi etaloanele sînt supuse aceluiași ciclu de operații ca și probele de analizat.

5. Analiza spectrografică

Pentru obținerea unei limite de detecție cît mai coborîte, bobița de aliaj, obținută în procesul de docimazie, este volatilizată complet, în arc de curent continuu.

S-a lucrat cu un spectrograf tip PGS-2 Carl Zeiss-Jena, condițiile de lucru fiind următoarele:

— obiectiv QUf = 78,5 mm
— α = 5,35
— φ = 5,2
— f = 10 μm
— F = 10,15 mm

— arc curent continuu, amperaj crescător 0—6 A, 220 V;
— filtru în 6 trepte T—VI;
— electrozi de grafit *A*—6—10 mm Mathew Johnson;
— plăci spectrale AGFA-Gevaert 24—B—50 9 × 24 cm;
— revelator diluat 1:10 la 10°C;
— fixator normal.

Din cauza fondului deosebit de clar, liniile analitice sînt ușor de citit. În tabela 1 sînt trecute liniile analitice, precum și limitele de detecție.

Tabela 1

LINIILE ANALITICE UTILIZATE ȘI LIMITELE LOR DE DETECȚIE

Element	Linie, nm	Limita de detecție, p.p.m.
Platină	265,9	0,005
Paladiu	324,2	0,005
Rhodiu	343,4	0,01
Aur	267,6	0,005

Pentru determinări de precizie mărită se imprimă intercalat spectrul probelor și spectrul etaloanelor, patru cîte patru, pe o placă spectrală.

După citirea treptelor de înnegrire a probelor și etaloanelor la fotometrul rapid, se trasează pe hîrtie semilogaritmică curba înnegririlor în funcție de concentrație. Concentrația în g/t se calculează după formula:

$$C = \frac{1000}{d} \cdot \frac{a \times b}{c}$$

unde: a = % din etalon care are aceeași înnegrire cu c% din probă;
b = mg din metalul nobil în etalon;
c = % din probă;
d = nr. de gr. probă luată în lucru (10—200 g).

6. Rezultate

Verificarea metodei a fost făcută pe probe de steril cu adaos cunoscut de metale platinice și pe patru probe-etalon, primite din partea U.S.Geological Survey S.U.A.

Tabela 2

REZULTATUL ANALIZELOR PE PROBE DE STERIL CU ADAOSURI CUNOSCUTE DE METALE PLATINICE ŞI AUR

Proba nr.	Pt, g/t		Pd, g/t		Rh, g/t		Au, g/t	
	Introdus	Găsit	Introdus	Găsit	Introdus	Găsit	Introdus	Găsit
1	1,70	2,25	0,85	0,90	—	—	1,20	1,30
2	2,20	1,70	0,80	0,60	—	—	2,50	2,25
3	1,00	0,75	0,95	1,00	—	—	1,00	0,73
4	0,60	0,46	0,65	0,50	—	—	0,50	0,42
5	0,35	0,36	0,95	0,76	—	—	0,10	0,12
6	0,45	0,65	—	—	0,45	0,30	—	—
7	0,60	0,70	—	—	0,35	0,20	—	—
8	1,70	1,30	—	—	—	—	—	—
9	0,95	0,80	—	—	—	—	—	—
10	1,10	1,25	0,90	1,33	0,25	0,26	0,50	0,58
11	1,50	1,73	1,95	1,78	1,40	1,53	1,00	0,80
12	1,00	0,80	1,70	1,50	0,90	0,86	0,80	0,60
13	0,50	0,60	0,25	0,24	0,30	0,40	0,50	0,55
14	0,50	0,38	0,60	0,61	0,30	0,35	—	—
15	0,45	0,44	1,00	1,00	0,80	0,61	—	—
16	0,02	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01
17	0,010	0,008	0,010	0,014	—	—	0,010	0,012
18	0,005	0,008	0,005	0,009	—	—	0,005	0,010
19	0,005	0,007	0,005	0,007	—	—	0,005	0,012
20	0,005	0,008	0,005	0,007	—	—	0,005	0,009

Tabela 3

REZULTATUL ANALIZELOR PE PATRU PROBE-ETALON PRIMITE DIN PARTEA U. S. GEOLOGYCAL SURVEY S.U.A.

Etalon nr.	Pt, g/t			Pd, g/t		
	Valoarea dată	Valoarea găsită		Valoarea dată	Valoarea găsită	
		Determ. 1	Determ. 2		Determ. 1	Determ. 2
1	0,49	0,47	0,55	0,22	0,28	0,22
2	0,50	0,43	0,40	0,50	0,40	0,45
3	0,049	0,06	0,05	0,022	0,034	0,030
4	0,10	0,10	0,10	0,10	0,12	0,10

Valorile reale şi rezultatele obţinute sînt trecute în tabelele 2 şi 3.

Valoarea erorii relative de analiză variază în funcţie de concentraţia elementelor deranjatoare din probe şi în funcţie de concentraţia elementelor platinice de la minimum $\pm 20\%$ la maximum $\pm 40\%$.

7. Concluzii

Prin lucrările efectuate s-a reuşit punerea la punct a unei metodologii de analiză deosebit de sensibilă pentru elementele platinice şi aur conţinute în probe geologice. S-a constatat necesitatea folosirii unor reactivi şi a unor materiale deosebit de pure care să nu conţină urme de metale platinice sau aur. În prezent această metodă este aplicată pentru determinarea în serie a metalelor platinice şi a aurului în probe geologice cu concentraţii deosebit de mici.

Bibliografie

1. Rankama, K. şi Sahama, Th. G. Geochimia, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970, p. 619.
2. Angino, E. E. şi Billings, G. K. Atomic Absorbtion Spectrometry in Geology, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967, p. 51, 52.
3. Ahrens, L. H. şi Taylor, S. R. Spectrochemical Analysis, second Edition Pergamon Press, London-Paris, 1961, p. 253.
4. Marcus, D. şi Ozarchevici, H. In: Chimia analitică, 1, nr. 4, 1971, p. 233.
5. Beamish, F. E. The Analytical Chemistry of the Noble Metals, Oxford, 1966, p. 455.

V. V. Coşofreţ

Studiu asupra electrodului-membrană Ag^+-selectiv în stare lichidă şi aplicaţiile lui

Utilizarea membranelor drept electrozi ion-selectivi constituie una dintre direcţiile în care s-au înregistrat progrese remarcabile, îndeosebi, în ultimii ani [1—7]. Aplicaţiile lor sînt dintre cele mai variate: determinări prin potenţiometrie directă, titrări potenţiometrice, studii cinetice, cercetări biochimice, studii oceanografice şi de analiză a solului etc.

Un nou tip de electrod, a cărui membrană constă dintr-un solvent nemiscibil cu apa, „dotat" cu o specie electroactivă, a fost propus în anul 1970 de Růzička şi Tjell [8] şi dezvoltat apoi pentru mai mulţi cationi metalici şi pentru J^- [9, 10].

În prezenta lucrare se face un studiu asupra electrodului-membrană Ag^+-selectiv în stare lichidă, a cărui membrană constă din ditizonat de argint (10^{-3}M) în tetraclorură de carbon.

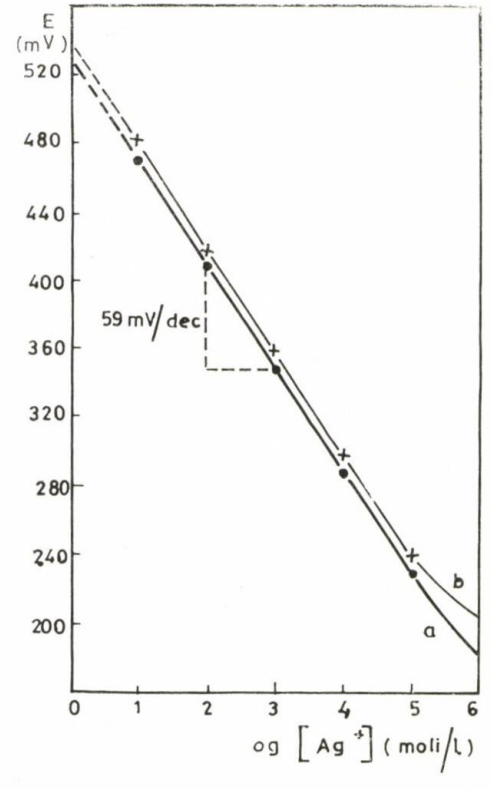


Fig. 1. Curbele de calibrare pentru electrodul-membrană: Ag^+-selectiv în stare lichidă:
a — tărie ionică constantă ($\mu = 0{,}1$); *b* — tărie ionică variabilă.

Partea experimentală şi rezultatele obţinute

Construcţia electrodului

Electrodul s-a construit după modelul lui Růzička [8—10]. El constă dintr-o bară de grafit ($l = 15$ mm, $\varnothing = 6{,}5$ mm) impregnată cu ditizonat de argint (10^{-3}M) în CCl_4 şi fixată prin înşurubare la capătul unui tub de teflon ($l = 80$ mm). Soluţia internă de referinţă o constituie faza organică, care pătrunzînd prin porii grafitului formează la partea lui inferioară un film omogen, care împiedică un contact fizic direct între bara de grafit şi soluţia apoasă de măsurat. Electrodul intern de referinţă s-a eliminat, prin introducerea unui fir de oţel inoxidabil în interiorul barei de grafit, care face legătura la instrumentul de măsură. Pentru a preîntîmpina evaporarea soluţiei interne şi, ca urmare, o modificare a concentraţiei, electrodul este prevăzut, la partea lui superioară, cu un dop din teflon, prin care pătrunde firul de oţel inoxidabil. Electrodul se ţine în aceeaşi fază organică ca cea internă, iar înaintea folosirii se spală cu apă distilată. Ca electrod de referinţă extern s-a utilizat electrodul saturat de calomel (E.S.C.) Radiometer, tip K 4112.

Funcţia de electrod

Pentru evaluarea răspunsului acestui electrod la schimbarea concentraţiei Ag^+ s-a folosit următoarea celulă:

E.S.C. | KNO_3 1 M | Ag^+ $\mu = 0{,}1$ (KNO_3) | electrod Ag^+-selectiv în stare lichidă,

f.e.m. a celulei este dată de relaţia:

$$E_I = E^\circ + 0{,}059 \log [Ag^+] \qquad (1)$$

unde E° reprezintă potenţialul—standard „aparent" al electrodului. Graficul E_I — log Ag^+ este arătat în figura 1.

Panta electrodului este de 59 mV/decadă de concentraţie. Prin extrapolarea curbei *a* din figura 1 la $[Ag^+] = 1$, se obţine potenţialul-standard „aparent" al electrodului, $E^\circ = +527$ mV. Tăria ionică afectează valoarea potenţialului prin modificarea coeficientului de activitate a ionilor de Ag^+. Curbele din figura 1 s-au trasat la $\mu = 0{,}1$ (cu KNO_3 în cantităţi corespunzătoare — curba *a*) şi la μ-variabil (curba *b*). Diferenţele dintre cele două curbe sînt de ordinul a 4—5 mV.

Influenţa pH-ului

S-a studiat influenţa *p*H-ului asupra potenţialului acestui electrod, în domeniul 2—11, prin adăugare

de HNO_3 10^{-1}N şi NaOH 10^{-1}N, folosind autobiureta ABU 12 şi titratorul TTT1 (Radiometer). Curbele din figura 2 arată că electrodul poate fi folosit în domeniul de pH = 3—9,5, unde potenţialul rămîne acelaşi.

Selectivitatea electrodului

În prezenţa unui cation interferent, M^{z+}, f.e.m. măsurată cu electrodul-membrană Ag^+-selectiv în stare lichidă este dată de ecuaţia:

$$E = E^\circ + 0{,}059 \log ([Ag^+] + K_{Ag^+,\ M^{z+}} [M^{z+}]^{1/z}), \quad (2)$$

iar numai în prezenţa cationului interferent, de ecuaţia:

$$E_{II} = E^\circ + 0{,}059 \log K_{Ag^+,\ M^{z+}} [M^{z+}]^{1/z} \quad (3)$$

care se obţine din (2), făcînd $[Ag^+] = 0$. [11]
Scăzînd ecuaţia (1) din (3) se obţine:

$$E_{II} - E_I = 0{,}059 (\log K_{Ag^+,\ M^{z+}} + \log [M^{z+}]^{1/z} - \log [Ag^+]) \quad (4)$$

sau, prin rearanjare:

$$\log K_{Ag^+,\ M^{z+}} = \frac{E_{II} - E_I}{0{,}059} + \log [Ag^+] - \log [M^{z+}]^{1/z} \quad (5)$$

Valorile $K_{Ag^+,\ M^{z+}}$ s-au calculat pentru $[Ag^+] = [M^{z+}] = 0{,}1$ M, unde M^{z+} reprezintă cationi ai metalelor ce formează complecşi mai mult sau mai puţin stabili cu ditizona.

Constantele de selectivitate astfel calculate sînt trecute în tabela 1.

Tabela 1

VALORILE CONSTANTELOR DE SELECTIVITATE, $K_{Ag^+,\ M^{z+}}$ PENTRU ELECTRODUL-MEMBRANĂ Ag^+-SELECTIV ÎN STARE LICHIDĂ

Cationul interferent (M^{z+})	E_{II} (mV) în soluţie 10^{-1}M	$K_{Ag^+,M^{z+}}$
Sn^{2+}	+ 91	$10^{-6,88}$
Co^{2+}	+154	$10^{-5,82}$
Cd^{2+}	+157	$10^{-5,77}$
Zn^{2+}	+166	$10^{-5,61}$
Ni^{2+}	+187	$10^{-5,26}$
Pb^{2+}	+215	$10^{-4,78}$
Bi^{3+}	+295	$10^{-3,60}$
Cu^{3+}	+303	$10^{-3,29}$
Hg^{3+}	+478	$10^{-0,33}$

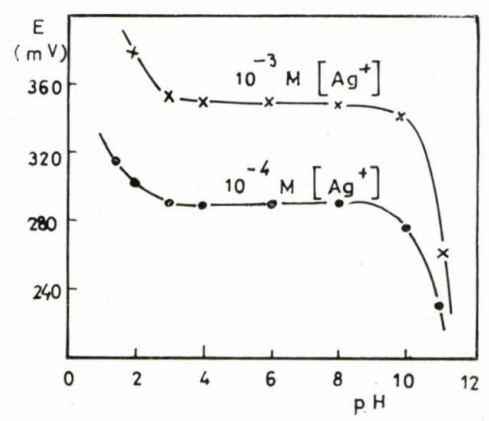


Fig. 2. Efectul pH-ului în răspunsul electrodului-membrană Ag^+-selectiv în stare lichidă.

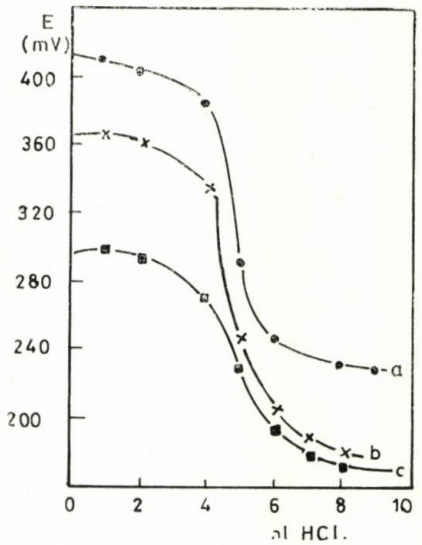


Fig. 3. Curbele de titrare a $AgNO_3$ la diferite concentraţii cu HCl:
a—$AgNO_3$ 10^{-2} M + HCl 10^{-1} M; *b*—$AgNO_3$ 10^{-3} M + HCl 10^{-2} M; *c* — $AgNO_3$ 10^{-4}M + HCl 10^{-3}M.

Reproductibilitatea

Reproductibilitatea măsurătorilor de potenţial a fost testată în domeniul de concentraţie 10^{-1}—10^{-6} M Ag^+, la $\mu = 0{,}1$. După o funcţionare a electrodului timp de patru săptămîni, potenţialul nu se modifică decît cu cîţiva mV (tabela 2).

Tabela 2

REPRODUCTIBILITATEA MĂSURĂTORILOR PENTRU ELECTRODUL-MEMBRANĂ Ag^+-SELECTIV ÎN STARE LICHIDĂ DUPĂ PATRU SĂPTĂMÎNI DE FUNCŢIONARE

Concentraţia Ag^+ în probă, moli/l	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
E, mV	181±6	230±4	288±4	347±2	407±2	467±2

Aplicaţii

Electrodul a fost utilizat cu bune rezultate ca electrod indicator într-o serie de titrări potenţiometrice de precipitare, unde titrantul l-a constituit soluţia de $AgNO_3$ sau HCl.

În figura 3 se prezintă curbele de titrare a Ag^+ cu HCl, la diferite concentraţii. Variaţia de potenţial în jurul punctului de echivalenţă este mare, astfel că volumul de titrant adăugat poate fi evaluat cu precizie.

În figura 4 sînt trecute curbele de titrare a halogenurilor de potasiu, în concentraţie de aproximativ 10^{-3} M, cu soluţie de $AgNO_3$ 10^{-2} M. Precizia acestor titrări este foarte bună, saltul de potenţial în jurul punctului de echivalenţă fiind pentru J^- de aproximativ 450 mV, pentru Br^-, de aproximativ 260 mV, iar pentru Cl^-, de aproximativ 120 mV.

Diferenţele nete de potenţial la titrarea halogenurilor au dus la titrarea unui amestec $J^- + Br^- + Cl^-$

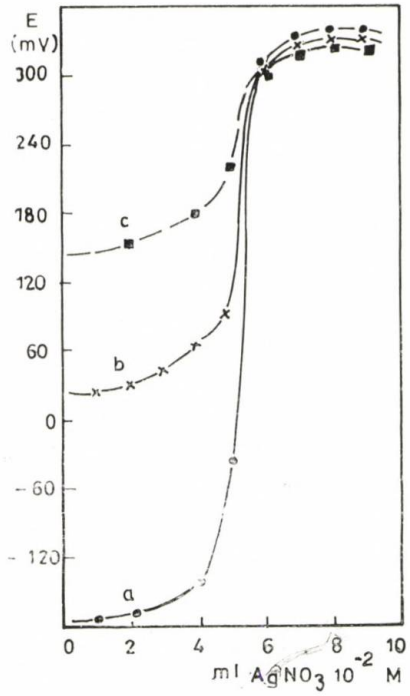


Fig. 4. Titrarea halogenurilor de potasiu (10^{-3}M) cu $AgNO_3 10^{-2}$ M: *a* — KJ; *b* — KBr; *c* — KCl.

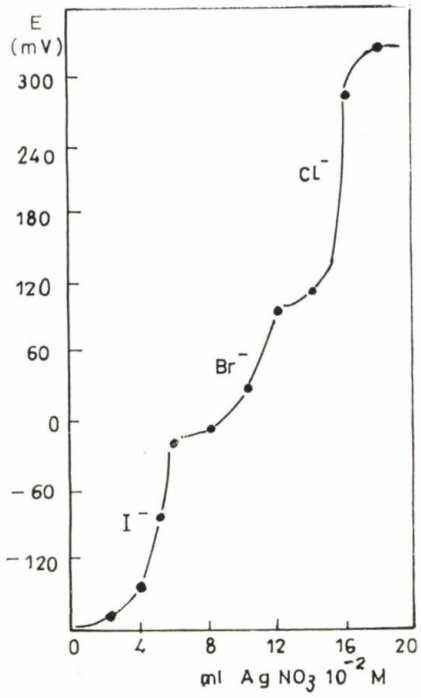


Fig. 5. Titrarea amestecului $J^- + Br^- + Cl^-$ (10^{-3} M din fiecare) cu $AgNO_3$ 10^{-2} M.

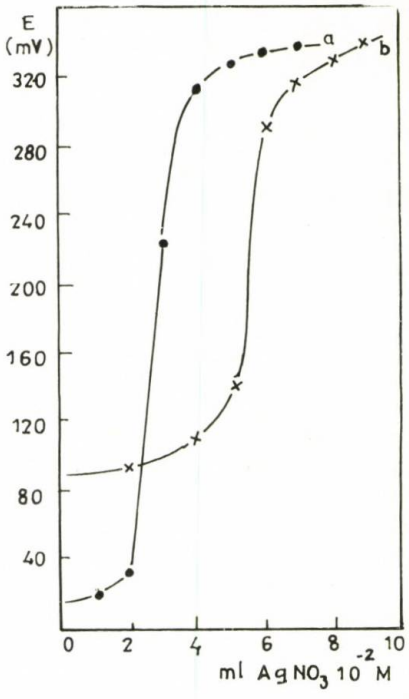


Fig. 6. Titrarea pseudohalogenurilor de potasiu (10^{-3}M) cu $AgNO_3 10^{-2}$M: *a* — KCN; *b* — KSCN.

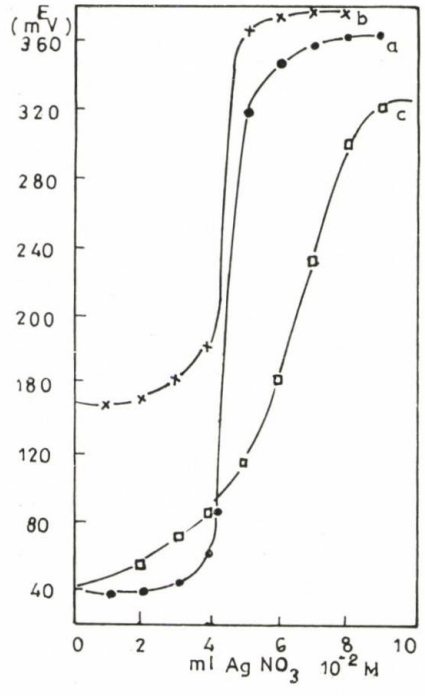


Fig. 7. Titrarea $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ și $S_2O_3^{2-}$ (10^{-3}M) cu $AgNO_3$ 10^{-2}M: *a* — $K_4[Fe(CN)_6]$; *b* — $K_3[Fe(CN)_6]$; *c* — $Na_2S_2O_3$.

(concentrație 10^{-3} M din fiecare) cu soluție de $AgNO_3$ 10^{-2} M. Curba de titrare a amestecului se prezintă în figura 5.

În figura 6 se prezintă curbele de titrare a pseudohalogenurilor (SCN^- și CN^-) cu $AgNO_3$ 10^{-2} M, iar în figura 7 sînt trecute curbele de titrare a $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ și $S_2O_3^{2-}$ cu $AgNO_3$ 10^{-2} M, remarcîndu-se aceeași bună precizie la titrare.

Concluzii

Electrodul-membrană Ag^+-selectiv în stare lichidă studiat prezintă o funcție de electrod teoretică pentru Ag^+ în domeniul molar 10^{-1}—10^{-6}. Timpul de răspuns al electrodului este scurt, iar reproductibilitatea măsurătorilor este bună. Singura interferență pronunțată în răspunsul electrodului este Hg^{2+}. Aceasta se datorește formării unui complex mai stabil de ditizonat de mercur la interfața membrană-soluție. De asemenea, în răspunsul electrodului, ionii H^+ și OH^- deranjează între anumite limite, recomandîndu-se utilizarea electrodului în domeniul de $pH = 3$—9,5. Electrodul a fost folosit cu rezultate bune într-o serie de titrări potențiometrice de precipitare, urmînd ca, în continuare, gama de aplicații să fie extinsă.

Bibliografie

1. Pungor, E. Anal. Chem., **39**, 1967, p. 28A.
2. Rechnitz, G. A. Chem. Eng. New., **45**, 1967, p. 146.
3. Rechnitz, G. A. Anal. Chem., **41**, 1969, p. 109 A.
4. Gavach, C. Bull. Soc. Chim. Fr., **9**, 1971, p. 3 395
5. Buck, R. P. Anal. Chem., **44**, 1972, p. 270 R.
6. Durst, R (editor) Ion Selective Electrodes, National Burreau of Standards, Washington, 1969.
7. Moody, G. J. și Thomas, J.D.R. Selective Ion Sensitive Electrodes — Merrow, 1971
8. Růzička, J. și Tijell, J. Chr. Anal. Chim. Acta, **49**, 1970, p. 346.
9. Růzička, J. și Tijell, J. Chr. Anal. Chim. Acta, **51**, 1970, p. 1.
10. Růzička, J. și Rald, K. Anal. Chim. Acta, **53**, 1971, p. 1
11. Srinivasan, K. și Rechnitz, G. A. Anal. Chem., **41**, 1969, p. 1 203.

▲ ▲ ▲

A. Constantinescu şi C. Liteanu

Separarea amestecului de $Zn^{2+} + Cd^{2+}$ prin ionoforeză cu gradient complex de flux

Indicaţiile bibliografice din domeniul separărilor electroforetice, în special cele referitoare la substanţe organice, sînt extrem de numeroase şi cu aplicaţii în domenii foarte variate [1—5]. Mai puţin numeroase, în schimb foarte utile, sînt studiile ionoforetice (electrocromatografice) pe hîrtie, pentru determinarea semnului sarcinii ionului complex şi pentru aprecierea stabilităţii complecşilor [6—9], precum şi în scopul separării amestecurilor de ioni simpli [10—11].

Fiind cunoscute dificultăţile întîlnite în cazul folosirii metodelor clasice la separarea amestecului de $Zn^{2+} + Cd^{2+}$, în prezenta lucrare autorii şi-au propus a-i separa prin metoda ionoforezii (electrocromatografiei pe hîrtie).

Material şi metodă

S-a folosit un aparat de ionoforeză pe hîrtie, compus dintr-un redresor de curent şi o cameră de migrare adaptată pentru tehnica verticală. În interiorul camerei se află două cuve pentru soluţia electrolitului, precum şi un suport al ionoforegramelor. Cuvele comunică, fiecare, printr-un sifon electrolitic cu un mic recipient de sticlă, în care se află un electrod de cărbune, scufundat în soluţia electrolitului.

S-au întrebuinţat benzi de hîrtie de filtru Macherey-Nagel 26 × 3 cm, precum şi benzi de aceeaşi lungime, dar cu secţiune variabilă (ionoforegrame cu îngustare progresivă şi ionoforegrame cu una sau mai multe şicane, folosite de autori în cadrul altei lucrări (gradient de flux) [12].

Probele studiate au fost soluţiile apoase de $ZnCl_2$ 1% şi de $CdCl_2$ 1%, precum şi amestecul lor, în volume egale.

S-au încărcat ionoforegramele, etalîndu-se cîte 0,05 ml din soluţiile acestor probe pe linia de nul, paralelă cu lăţimea benzii de hîrtie şi situată la mijlocul benzii.

După uscare, ionoforegramele s-au îmbibat în electrolit, iar excesul de soluţie s-a îndepărtat prin tamponare cu hîrtie de filtru.

Benzile de hîrtie au fost apoi aduse în camera de migrare şi aşezate pe suport, în aşa fel, încît extremităţile lor să fie introduse în cuvele care conţin soluţia aceluiaşi electrolit întrebuinţat şi pentru îmbibarea hîrtiei.

Tensiunea folosită a variat, în decursul experienţelor, după alegere, între 300 şi 400 V, iar intensitatea curentului a fost de 4—8 mA. Timpul de migrare a fost cuprins între 30 şi 120 min. Ionoforegramele s-au uscat apoi într-o etuvă la 60°C şi s-au pulverizat cu o soluţie de fericianură de potasiu 1%.

Rezultate şi discuţii

După cum se ştie, mobilitatea electroforetică μ a unei substanţe se defineşte prin spaţiul d parcurs de aceasta sub acţiunea unui gradient de potenţial V/l (exprimat în V/cm), adică:

$$\mu = \frac{d\,l}{V\,t} \tag{1}$$

în care l este lungimea hîrtiei cromatografice.

Din relaţia (1), spaţiul parcurs d va fi:

$$d = \frac{\mu\,V\,t}{l} \tag{2}$$

Drumul real d' străbătut de particulă în decursul migrării prin suportul poros este de formă neregulată şi mai mare decît d, deoarece particula trebuie să ocolească fibrele de celuloză sau particulele suportului. Notînd cu l' lungimea geometrică a hîrtiei şi cu l, lungimea sa reală, se poate scrie:

$$\frac{d}{d'} = \frac{l}{l'} \tag{3}$$

de unde:

$$d' = \frac{d\,l'}{l}, \quad \text{iar} \quad l' = \frac{d'\,l}{d} \tag{4}$$

De aceea, în cazul electroforezei pe hîrtie, relaţia (2) devine:

$$d' = \frac{\mu\,Vt}{l'}$$

Înlocuind d' şi l' cu valorile lor (4), se obţine:

$$d = \frac{\mu t\,V}{l}\left(\frac{l}{l'}\right)^2 \tag{5}$$

Pentru un anumit sort de hîrtie cromatografică, l/l' este o constantă. De aceea, este necesară folosirea aceluiaşi sort de hîrtie cromatografică, în cadrul aceleiaşi lucrări. Din relaţia (5) rezultă că distanţa parcursă de un ion depinde de gradientul de potenţial unitar V/l, de timpul de migrare t şi de mobilitatea sa μ.

Pentru stabilirea condiţiilor optime de separare s-a urmărit influenţa principalilor factori fizico-chimici, şi anume: natura şi concentraţia electrolitului, timpul de migrare, gradientul de potenţial folosit.

S-a preferat întrebuinţarea unor electroliţi, acizi organici, suficient de volatili, care permit uscarea mai rapidă a ionoforegramelor.

Soluţia de acid formic 2*n* (acid formic: apă 9,2:100 *v*/*v*) permite obţinerea unor separări mai bune, în comparaţie cu soluţia de acid acetic de aceeaşi concentraţie.

Totuşi, chiar şi în cazul folosirii electrolitului acid formic, spotul ionului Zn^{2+} apare, după revelare cu fericianură de potasiu, neomogen, datorită adsorbţiei sale mai intense pe hîrtia de filtru, în comparaţie cu spotul ionului Cd^{2+} obţinut după revelare cu soluţie de sulfură de sodiu. Cei doi ioni se deosebesc după nuanţa de culoare a spotului: portocalie pentru Zn^{2+} şi galbenă pentru Cd^{2+}.

Distanţele parcurse de ionii Zn^{2+} şi Cd^{2+}, spotulaţi fiecare pe cîte o ionoforegramă continuă, sînt, însă, practic egale.

Menţinînd acelaşi electrolit, soluţia 2n acid formic şi acelaşi timp de migrare, 60 min, variind însă gradientul de potenţial, distanţele de migrare parcurse de ionii Zn^{2+} şi Cd^{2+} sînt cele indicate în tabela 1.

Tabela 1

MIGRAŢIA IONILOR Zn^{2+} ŞI Cd^{2+} ÎN FUNCŢIE DE GRADIENTUL DE POTENŢIAL

Tensiune, *V*	Gradient de potenţial, *V*/cm	Timp, min	Distanţa parcursă, mm	
			Zn^{2+}	Cd^{2+}
200	7,7	60	16	16
300	11,5	60	37	38
400	15,4	60	52	54

Deşi migrarea ionilor de Zn^{2+} şi Cd^{2+} este proporţională cu tensiunea aplicată, datele obţinute nu indică posibilitatea separării. Spoturile celor doi ioni din soluţia amestecului $Zn^{2+} + Cd^{2+}$ se suprapun.

Într-o altă serie de experienţe, folosind acelaşi electrolit şi gradientul de potenţial de 15,4 V, variind însă timpul de migrare, s-au obţinut rezultatele din tabela 2.

Tabela 2

MIGRAŢIA IONILOR Zn^{2+} ŞI Cd^{2+} ÎN FUNCŢIE DE TIMP LA UN GRADIENT DE POTENŢIAL DE 15,4 V/cm

Timp, min	Distanţa parcursă, mm	
	Zn^{2+}	Cd^{2+}
30	21	22
60	40	42
90	52	54

Menţinerea gradientului de potenţial maxim întrebuinţat (15,4 V/cm), la care s-a adăugat şi folosirea unui timp de migrare electroforetică de 30—90 min, reprezentînd condiţii suficiente în alte cazuri pentru separarea multor amestecuri de ioni, nu a dat însă rezultate.

La creşterea distanţei de migrare parcurse de ionul Zn^{2+}, alungirea spotului său se accentuează,

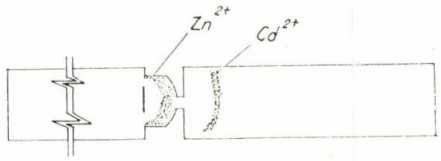


Fig. 1. Separarea amestecului $Zn^{2+} + Cd^{2+}$ pe ionoforegrama cu şicană.

datorită adsorbţiei sale intense pe hîrtia cromatografică ceea ce împiedică separarea de Cd^{2+}.

În scopul separării amestecului $Zn^{2+} + Cd^{2+}$ s-au folosit şi ionoforegrame cu secţiune variabilă. Pe ionoforegramele cu îngustare continuă, deci cu gradient constant de flux, deşi distanţele de migrare a celor doi ioni sînt mai mari în comparaţie cu cele obţinute în cazul ionoforegramelor cu secţiune constantă, separarea nu se realizează. Decupînd ionoforegrama după axa longitudinală, la revelarea zonelor corespunzătoare celor doi ioni, se observă că spoturile se suprapun parţial.

Pentru obţinerea separării Zn^{2+} de Cd^{2+}, s-a recurs la aplicarea ionoforezii cu gradient complex de flux.

Într-o lucrare anterioară [12], extinzînd tehnica gradienţilor şi în domeniul electroforezei pe hîrtie, s-a obţinut separarea amestecurilor $UO_2^{2+} + Ni^{2+}$ şi $Ni^{2+} + Cu^{2+}$. În principiu, această metodă realizează un gradient complex al fluxului cîmpului electric de-a lungul electroforegramei cu secţiune variabilă (ionoforegramă cu şicane). Aceasta sporeşte, în final, eficacitatea separărilor.

Menţinînd timpul de migrare de 90 min şi gradientul de potenţial de 15,4 *V*/cm, ionoforegramele obţinute, realizate pe hîrtie de forma celei arătate în figura 1, indică completa separare a amestecului $Zn^{2+} + Cd^{2+}$.

Distanţa parcursă de ionul Zn^{2+}, măsurată de la linia de nul pînă la centrul spotului, este de 62 mm, iar în cazul ionului Cd^{2+}, 84 mm, obţinîndu-se o bună separare.

În zona şicanei, concomitent cu un gradient de flux al cîmpului electric, se realizează şi o creştere a fluxului de ioni. Deoarece ionii Zn^{2+} sînt adsorbiţi mai puternic pe hîrtia de filtru, ei vor migra mai puţin decît ionii Cd^{2+}.

„Efectul de margine" nedorit în electroforeza clasică, în cazul ionoforegramelor cu şicane sporeşte reţinerea ionilor Zn^{2+}, întîrziind migrarea acestora, ceea ce contribuie la obţinerea separării.

În cazul ionoforegramei cu îngustare progresivă, deci cu un gradient simplu de flux, aşa cum s-a arătat, separarea nu are loc.

Datele rezultate la separarea ionoforetică a ionului Zn^{2+} de ionul Cd^{2+}, corelate cu cele obţinute prin aceeaşi metodă la separarea ionilor UO_2^{+} de Ni^{2+} şi Ni^{2+} de Cu^{2+}, confirmă observaţia, valabilă de altfel şi în cazul analizei cromatografice, că separarea este cu atît mai eficientă, cu cît drumul parcurs de ioni este mai mare. Cînd ionii au mobilităţi electroforetice egale, posibilitatea obţinerii separării creşte cu numărul şicanelor străbătute de aceşti ioni.

În legătură cu posibilitatea prevederii numărului de șicane necesare pentru rezoluția ionoforetică a unui amestec, se desprinde constatarea că, în cazul cînd pe ionoforegrama continuă, spotul unuia dintre cei doi ioni componenți ai amestecului de analizat este alungit în sensul direcției de migrare, ca în cazul ionului Zn^{2+}, chiar dacă mobilitățile electroforetice ale componenților amestecului de analizat sînt mari, separarea lor necesită un număr mic de șicane, datorită adsorbției preferențiale pe hîrtia de filtru a unuia dintre acești ioni.

Concluzii

Separarea amestecului de ioni $Zn^{2+} + Cd^{2+}$, care nu se obține prin ionoforeză clasică, are loc în condițiile ionoforezei cu gradient complex de flux.

Creșterea gradientului de potențial pe ionoforegrama cu șicane, la care se adaugă adsorbția cromatografică mai intensă a ionilor de Zn^{2+} decît a celor de Cd^{2+}, precum și „efectul de margine" reprezintă principalii factori care, asociați în cadrul ionoforezei cu gradient complex de flux, duc la separarea amestecului.

Bibliografie

1. Audubert, Serge de Mende R. Les principes de l'électrophorèse, Presse Univ., Paris, 1957.
2. Durrum, E., Block, R., Zweig, G. A manual of paper chromatography and paper electrophoresis, Acad. Press, New York, 1955.
3. Enselme, J. și Dreyfus, J. Sémiologie électrophorètique, Ed. Camugli, Lyon, 1955.
4. Dittmer, A. Papierelektrophorese, Ed. Fischer, Jena, 1956.
5. Wunderly, Ch. Electrophorèse sur papier, Vigot Freres, Paris, 1957.
6. Kawamura, A., Kawamura, H. și Keneko, N. Japan Analyst, **4**, 1955, p. 158.
7. Maki, M. Japan Analyst, **3**, 1954 p. 393.
8. Shib, D. B. C. G. și Dey, A. K. Chimie Analitique, **48**, 1966 .
9. Kraus, K și Smith, G., J. Am. Chem. Soc. **72**, 1950, p. 4 329.
10. Mc. Donald, J., Urbin, M. și Williamson, M. B. Science **112**, 1950, p. 227.
11. Anderson, J. și Lederer, M. Anal. Chim. Acta, **6**, 1952, p. 472.
12. Constantinescu, A. și Liteanu, C. Rev. Roumaine Chim. **18**, 1973, p. 1 273.

* * *

Angela Lupu și Monica Zaharia

Utilizarea cromatografiei în strat subțire la analiza tensidelor cationice pe bază de amine grase polietoxilate

Tensidele cationice comerciale pe bază de amine grase polietoxilate sînt produse neunitare, atît în ceea ce privește partea hidrofilă, cît și cea hidrofobă.

Chiar în cazul produselor derivate de la amină pură, tensidele cationice polietoxilate, sub aspectul radicalului hidrofil, reprezintă amestecuri de aducți cu diferite grade de etoxilare, distribuite după o anumită curbă de distribuție [1]. Caracterizarea compoziției tensidelor cationice este de mare importanță practică și teoretică.

Deoarece proprietățile tensidelor polietoxilate, în general, depind mai mult de componenta hidrofilă a moleculei, adică de lanțul polietilenglicolic, se impune cu prioritate găsirea unor metode analitice de determinare a acestuia.

Modul de distribuție a speciilor moleculare, rezultate în urma reacției oxidului de etilenă cu substanțe cu hidrogen activ (alcooli, acizi, amine, amide), preocupă pe foarte mulți cercetători, deoarece el dă indicații atît asupra compoziției tensidelor, respectiv a proprietăților lor, cît și asupra mecanismului reacției de polietoxilare cu oxid de etilenă [2, 3].

Dintre metodele folosite pentru determinarea compoziției, respectiv a modului de distribuție a aducților din amestecul de polietoxilare a substanțelor cu hidrogen activ și oxidul de etilenă, se evidențiază cromatografia în fază gazoasă, cromatografia pe hîrtie, pe coloană și în strat subțire. Relativ recent, au apărut tehnici de lucru care combină diferitele tipuri de cromatografii, așa cum este cazul cromatografiei în cascadă [4]. Această metodă permite determinarea calitativă și cantitativă a aminelor grase polietoxilate, privind distribuția maselor moleculare și a gradului de etoxilare a tensidelor, conținutul de polietilenglicoli liberi și de alte impurități.

Utilizarea cromatografiei în fază gazoasă este limitată, deoarece prezintă un inconvenient major, și anume lipsa de reproductibilitate, datorită condițiilor dificile de vaporizare, sub aspectul degradării termice a termenilor superiori în termeni inferiori. Aceasta duce la erori sistematice ale acestei analize [5].

În literatura de specialitate se găsesc numeroase publicații privind separarea tensidelor polietoxilate neionice prin cromatografie în strat subțire, dar foarte puține în legătură cu analiza aminelor polietoxilate. Această metodă se aplică la analiza tensidelor polietoxilate care au grade de etoxilare cu valoare medie sub 20 [6].

În cazul tensidelor neionice, de tipul alcoolilor polietoxilați, unii autori recomandă pretratarea polietoxilatelor înainte de a fi analizate, prin acetilare cu anhidridă acetică [7], benzoilare cu clorură de benzoil [8], obținîndu-se forme care facilitează separarea produșilor.

În privința eluenților pentru separarea produșilor cu grad de etoxilare mai mic de 20, se indică folosirea

drept eluent a amestecurilor de acetonă și benzen [9], iar Kelly Cremmet, lucrînd pe plăci de aluminiu, a folosit un amestec de butanol-apă. Ca suport se utilizează, în general, silicagel sau alumină, aplicate pe plăci de sticlă.

D e s m o n d și B o r d e n au realizat o separare a aminelor polietoxilate de alte tenside, lucrînd pe plăci de alumină G și utilizînd ca eluent izopropanol prin stropire cu cobaltocianat [10]. G a s c o și colaboratorii au separat tensidele cationice pe silicagel în amestecuri de cloroform-metanol-apă, în diverse proporții, punerea în evidență făcîndu-se prin reactiv Dragendorff [11]. În sfîrșit, B u e r g e r s-a ocupat de separarea aminelor grase polietoxilate, indicînd însă o preseparare a lor pe coloană de silicagel, fracțiunile recoltate fiind separate apoi pe cromatografie în strat subțire, ansamblul operațiilor pe coloană purtînd denumirea de cromatografie în cascadă. Sistemul produce separări bune, în funcție de gradul de etoxilare, dar este anevoios [11].

Apărută recent în literatura de specialitate, lucrarea lui C s ü r ö s și colaboratorii indică, pentru alcoolii polietoxilați, o separare pe strat de silicagel G, în acetat de etil-acetonă-apă (50:50:10) [12].

Intensitatea culorii petelor este proporțională cu concentrația speciei moleculare din amestecul tensidelor cationice analizate.

În această lucrare se redau rezultatele obținute experimental privind separarea prin cromatografie în strat subțire a tensidelor cationice pe bază de amine polietoxilate, obținute prin reacția dodecilaminei cu oxidul de etilenă, precum și a unor cicloalchilamine de tipul aminelor naftenice (derivate din acizi naftenici) cu oxidul de etilenă.

Datorită proprietăților lor bazice aminele polietoxilate mai păstrează o activitate cationică, manifestată prin creșterea energiei de adsorbție față de silicagelul anionic, din această cauză este necesară, spre deosebire de cazul alcoolilor și acizilor polietoxilați, folosirea unui solvent cu polaritate mai mare. Cromatogramele obținute au fost comparate cu cele ale unor produse considerate etalon, amine cocos polietoxilate, Geramin C (produse ale firmei Hoest).

Partea experimentală

Metoda de separare: monodimensională, ascendentă, pe plăci de sticlă de 200 × 200 mm.

Adsorbant: silicagel G Merck, sau Polygram Sil G firma Macherey-Nagel.

Strat: 0,25 mm tras cu 24 de ore înainte de analiză, fără activare prealabilă.

Faza mobilă: acetat de etil; acetonă; apă

30; 30; 12

S-au mai încercat: MEC saturat cu amoniac

Benzen:	metanol:	acid acetic
93	5	2
85	5	10

Saturarea cuvei: 30 min, căptușită cu hîrtie de filtru, umectată cu eluent. Prepararea soluțiilor de cromatografiat: soluție 2,5% în etanol, volum aplicat 5μl.

Temperatura: minimum 22—23°C.

Detectare: 1. Stropire cu soluție 1% iod în metanol, sau expunerea la vapori de iod, într-o cuvă închisă.

2. Stropire cu reactiv Dragendorff, preparat astfel: 4 g azotat de bismut se dizolvă în 10—12,5 ml acid azotic 25% (d = 1,15) și se adaugă un amestec din 10 g iodură de potasiu, 0,5 cm^3 acid clorhidric 6 N și 2,5 cm^3 apă. Se obține un precipitat brun, care se diluează cu apă pînă la 50 cm^3. Pentru stropire: 10 cm^3 apă + 2,5 cm^3 acid clorhidric 6 N + 1 cm^3 din soluția de mai sus + 3 cm^3 hidroxid de sodiu 6 N păstrîndu-se ordinea. Această soluție se folosește proaspăt preparată. Se obțin spoturi roz-portocaliu pe fond galben.

3. Stropire cu soluție de cobaltocianat, indicată pentru amine cu catene lungi, obținută din 3 g tiocianat de amoniu + 1 g clorură de cobalt, dizolvate în 20 cm^3 apă. Se obțin spoturi albastre pe fond roz, care se închid însă repede la culoare. Prin restropire cu apă, fondul devine din nou roz. Metoda descrisă s-a folosit la separarea aminelor polietoxilate, cu grade de etoxilare 1—25.

Rezultate și discuții

În cazul produșilor comerciali, metoda dă indicații asupra proporției în care se găsește produsul principal în amestecurile obținute din sinteză.

Separarea dodecilamineipolietoxilate cu diferite grade de etoxilare

Utilizarea cromatografiei în strat subțire pentru determinarea modului de repartiție a produselor din amestecul de tenside cationice polietoxilate este posibilă, deoarece factorul de reținere R_f scade cu creșterea greutății moleculare (gradului de etoxilare), determinînd astfel apariția petelor la diferite distanțe de punctul start.

S-au separat tensidele rezultate prin polietoxilarea dodecilaminei cu grade de etoxilare 2, 8, 15, 20, 25, cromatogramele rezultate (fig. 2) fiind comparate cu cele ale produselor-etalon cu grade de etoxilare corespunzătoare, (fig. 1). Rezultatele sînt prezentate în figura 3. Se constată o concordanță între valorile R_f ale produselor sintetizate, cu cele ale produselor-etalon corespunzătoare, ceea ce demonstrează că metoda este verificabilă.

Printr-o perfectare a metodei, ea ar putea servi și la studii cantitative referitoare la distribuția gradelor de etoxilare a tensidelor pe bază de amine polietoxilate.

Separarea tensidelor pe bază de amine naftenice polietoxilate

Folosind același mod de lucru ca și în cazul aminelor alifatice polietoxilate, s-a reușit separarea, prin cromatografie în strat subțire, a tensidelor derivate din amine naftenice polietoxilate cu 14—18 atomi de carbon, cu grade de etoxilare 3; 9,8 și 16,1.

Separarea realizată este prezentată în figura 4, în care se observă deplasarea intensității petelor de sus în spre punctul start, o dată cu creșterea gradului de etoxilare, comportare asemănătoare cu a tensidelor polietoxilate derivate de la amine alifatice.

Aceasta permite determinarea distribuției produselor cu grad de etoxilare și în cazul tensidelor pe bază de amine naftenice polietoxilate.

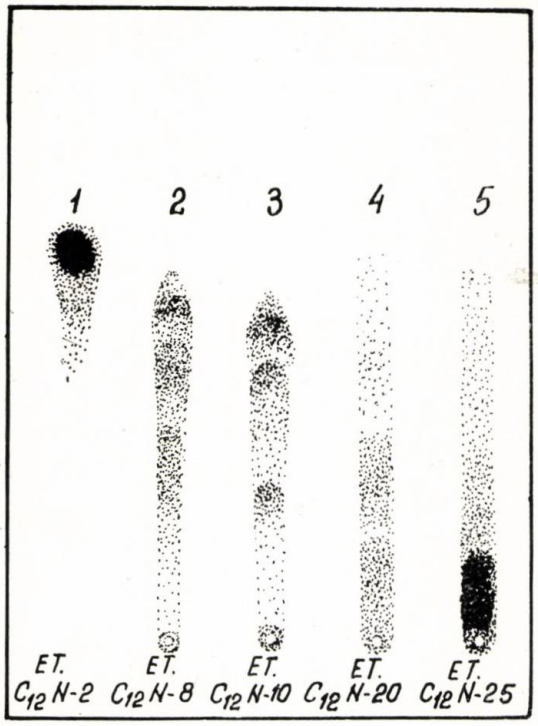


Fig. 1. Cromatogramele polietoxilatelor etalon:
1 — dodecilamină polietoxilată cu grad de etoxilare 2; *2* — dodecilamină polietoxilată cu grad de etoxilare 8; *3* — dodecilamină polietoxilată cu grad de etoxilare 15; *4* — dodecilamină polietoxilată cu grad de etoxilare 20; *5* — dodecilamină polietoxilată cu grad de etoxilare 25.

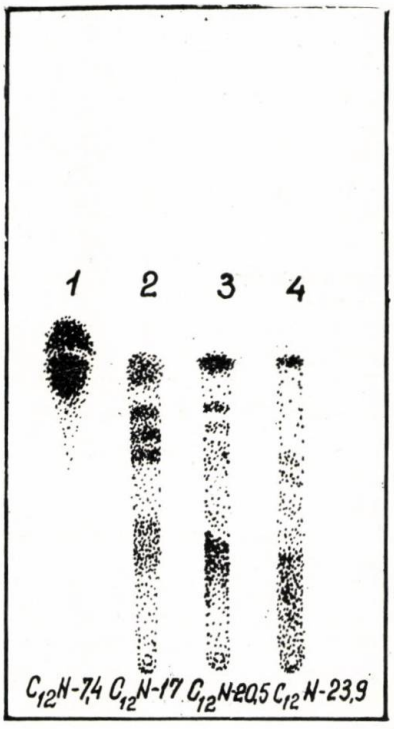


Fig. 2. Cromatogramele dodecilaminei polietoxilate:
1 — dodecilamină polietoxilată cu grad de etoxilare 7,4; *2* — dodecilamină polietoxilată cu grad de etoxilare 17; *3* — dodecilamină polietoxilată cu grad de etoxilare 20,5; *4* — dodecilamină polietoxilată cu grad de etoxilare 23,9.

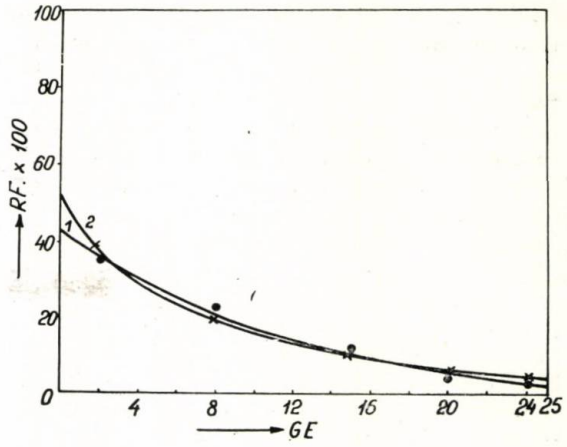


Fig. 3. Prezentarea comparată a probelor *(1)* și etaloanelor *(2)* în sistemul developant: acetat de etil — acetonă — apă (30:30:12).

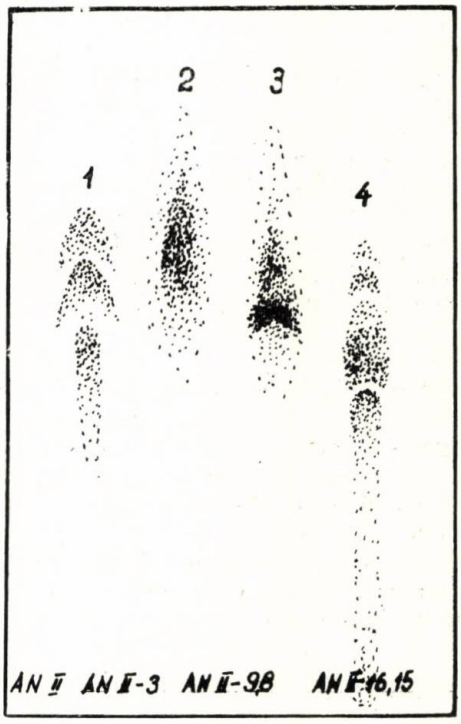


Fig. 4. Cromatogramele aminelor naftenice polietoxilate, *AN—GE*, unde *GE* — gradul de etoxilare: 3, 9,8, 16,15:
1 — amină naftenică; *2* — amină polietoxilată cu grad de etoxilare 3; *3* — amină polietoxilată cu grad de etoxilare 9,8; *4* — amină polietoxilată cu grad de etoxilare 16,15.

Separarea prin cromatografie în strat subțire a dodecilaminei polietoxilate în prezență de inițiator

Separarea tensidelor pe bază de dodecilamină polietoxilată, în prezența diferitelor concentrații de catalizator, amină polietoxilată $C_{12}N—2,5$, prin cromatografie în strat subțire, s-a realizat prin metoda elaborată și descrisă. Scopul acestei separări îl constituie determinarea calitativă a distribuției gradelor de etoxilare ale tensidelor sintetizate în prezența diferitelor concentrații de catalizator. În acest mod s-a

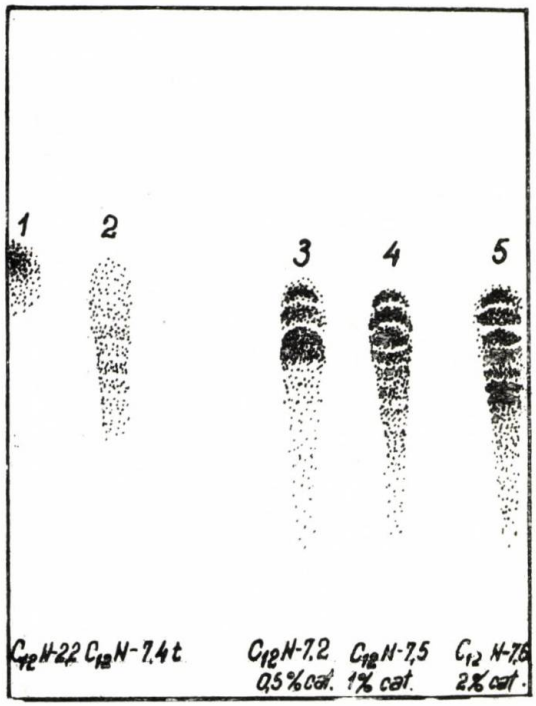


Fig. 5. Cromatogramele în strat subțire ale dodecilaminei polietoxilate în prezență de inițiator, avînd gradul de etoxilare 7, 2—7,5:

1 — dodecilamină cu grad de etoxilare 2,2 (fără inițiator); *2* — dodecilamină cu grad de etoxilare 7,4 (fără inițiator); *3* — dodecilamină cu grad de etoxilare 7,2 cu inițiator 0,5%; *4*—dodecilamină cu grad de etoxilare 7,5 cu inițiator 1%; *5* — dodecilamină cu grad de etoxilare 7,5 cu inițiator 2%.

determinat influența concentrației de catalizator asupra compoziției tensidelor (din punctul de vedere al gradelor de etoxilare), cunoscută fiind influența acesteia asupra proprietăților fizice de utilizare a lor. Cromatogramele în strat subțire obținute sînt redate în figura 5.

Din analiza comparativă cu etaloanele se constată diferențe mici ale distribuției gradelor de etoxilare, de unde se poate trage concluzia că concentrația catalizatorului dodecilamină polietoxilată cu grad mic de etoxilare, $GE = 2,5$, nu influențează puternic distribuția gradelor de etoxilare ale tensidelor pe bază de dodecilamină polietoxilată, cu același grad mediu de etoxilare, sintetizate în prezența acestui catalizator.

Această concluzie are o deosebită importanță tehnologică, deoarece relativa independență a distribuției gradelor de etoxilare ale tensidelor cu același grad mediu de etoxilare, de concentrația catalizatorului de reacție, conferă o ușurință a conducerii procesului tehnologic de sinteză a tensidelor pe bază de amine polietoxilate, compoziția tensidelor fiind aproximativ aceeași.

Concluzii

Cu ajutorul cromatografiei în strat subțire au fost studiate produsele rezultate de la polietoxilarea unor amine de tipul dodecilaminei și aminelor naftenice, cu diferite grade de etoxilare.

Pe baza rezultatelor obținute s-a constatat că:

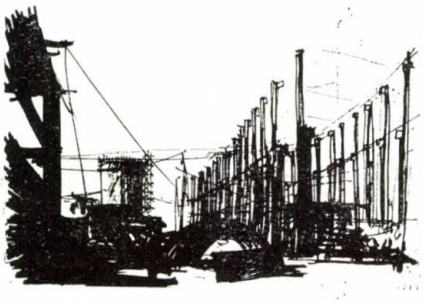
— este posibilă separarea componentelor amestecului rezultat prin reacția aminelor cu oxid de etilenă, componente care diferă prin partea hidrofilă a moleculei, adică prin gradul de etoxilare, folosindu-se ca metodă de analiză cromatografia în strat subțire;

— pentru aminele alifatice și cicloalifatice polietoxilate se recomandă sistemul developant acetat de etil-acetonă-apă;

— cromatografia în strat subțire se dovedește a fi o metodă analitică sensibilă de caracterizare a structurii tensidelor cationice polietoxilate, furnizînd date în legătură cu mecanismul reacției amine-oxid de etilenă.

Bibliografie

1. Schick, M. Nonionic Surfactants, Londra cap. 2, 1967, p. 7.
2. Gold, L. J. Chem. Phys. **20**, 1952, p. 1 651.
3. Gold, L. J. Amer. Phys. **28**, 1958, p. 91.
4. Buerger, K. Phys. Appl. Prot. Ag. Surface al 5-lea Congres Int. Det., 1968, 133, publ. 1969.
5. Radu, M. și Blidaru, V. Studii și cercet. chim. **18**, nr. 9, 1970 p. 919.
6. Arpino, A. și Rosa, A. V. Chem. Phys. Appl. Surface Active Subst. Int. Congres, 1964 (publ. 1967), 1, p. 197.
7. Ditrich, S. Microkimia Acta 1966, p. 447.
8. Falgaux, D., Mangin, P., Granger. și Fresenius, Z., Analyt. Chem. 1968, p. 236.
9. Popescu, G. și Blidaru, V. St. Cercet. Chim. **18**, 1973, p. 783.
10. Desmont, C. T. și Borden, W. T. J. Amer. Oil Chem, Soc. **41**, nr. 8, 1964, p. 522.
11. Gasco, R. M., și Gatti, G. La Revista Italiana delle sustenze grasse XLII, 1966, p. 174
12. Csuros, J., Kolor Ert. **12**, 1970, p. 269. C.A. 74 1971, 77655 c.



L. Daradics

Folosirea cromatografiei gazoase la analiza alcoolilor graşi, graşi sulfataţi, graşi polietoxilaţi, polietoxilaţi şi sulfataţi

Alcooli graşi de tip C_{5-18} au fost separaţi prin cromatografie în fază gazoasă în regim izoterm de către diferiţi autori [1—5], folosind ca faze staţionare lichide uleiuri siliconice sau ceruri parafinoase.

Un dezavantaj al coloanelor cromatografice cu uleiuri siliconice constă în lăţirea benzilor în cazul omologilor cu lanţuri hidrocarbonate lungi. Acest dezavantaj a fost eliminat de Dal. Nogare şi Bennett [6], utilizînd tehnica prin programare a temperaturii.

Link şi colaboratorii [7] au reuşit să elueze în 16 min alcoolul stearic pe Carbowax 4000, respectiv într-o altă lucrare [8] au obţinut o separare corespunzătoare a alcoolului C_{18} saturat de cel nesaturat, la temperatura de 230°C, folosind Resoflex şi Reoplex 400, care pe ulei siliconic s-au separat necorespunzător. Aceşti autori au studiat posibilitatea separării alcoolilor graşi în formă de acetaţi, folosind ca fază staţionară Resoflex.

De asemenea, Paquot şi colaboratorii [9] au cercetat posibilităţile separării alcoolilor graşi în formă de acetaţi folosind dietilenglicol-succinat (DEGS) (ca fază staţionară). Aceeaşi umplutură a realizat separarea izomerilor geometrici de la dodecenil-acetaţi, tridecenil-acetaţi, tetradecenil-acetaţi şi hexadecenil-acetaţi [11].

Îmbunătăţiri în separarea acestor combinaţii au fost aduse de Link [10], prin depunerea de Apiezon L pe suporturi tratate cu KOH (Chromosorb).

Partea experimentală

În lucrarea de faţă, separarea alcoolilor graşi C_{7-25} de tip „Alfol" sau „Borzeşti" s-a realizat cu un cromatograf de gaze PYE-Unicam seria 104, avînd o coloană cu dimensiunile de 160 × 0,4 cm, şi ca umplutură, 10% „Metilsilicone Polimer SE 30 (Carlo Erba), pe Chromosorb W 80/100 mesh, spălat cu acid furnizat de aceeaşi firmă. S-a folosit un detector de ionizare în flacără.

În figura 1 este redată cromatograma unui amestec de alcooli de proveniență „Borzeşti". În dreptul fiecărui pic este indicat numărul atomilor de carboni din alcoolul respectiv. Condiţiile de lucru au fost următoarele:

— temperatură:	185°C, 5 min, după care programare de temperatură cu o viteză de 8°C/min, pînă la 275°C.
— debit azot:	46 ml/min
— sensibilitate:	1×10^4
— cantitate:	0,75 μl
— viteza hîrtiei:	5 mm/min
— debit hidrogen:	46 ml/min
— debit aer:	300 ml/min.

În cazul cînd amestecurile de alcooli graşi conţin şi componenţi nesaturaţi, aceştia din urmă sînt eluaţi înaintea componenţilor saturaţi corespunzători.

Determinarea cantitativă s-a făcut prin metoda normării interne

$$\% \text{ componenţi} = \frac{S_i \cdot F_i}{\Sigma S_i \cdot F_i} \cdot 100$$

unde: S_i este suprafaţa picului i;
F_i — factorul de corecţie [12],

$$F_i = 0{,}923 \frac{M_i}{n \cdot 12}$$

unde: M_i este greutatea moleculară a componentului i;
n — nr. atomilor de carbon din moleculă.

Identificarea şi determinarea lanţului hidrocarbonat cu ajutorul cromatografiei gazoase în cazul alchilsulfaţilor obţinuţi din alcooli graşi

Alchilsulfaţii sînt esterii acidului sulfuric cu alcooli graşi. Sulfatarea alcoolilor graşi se realizează cu acid sulfuric 100% sau cu SO_3 gazos. În primul caz randamentele sînt de ordinul 75 — 80%, iar în al doilea caz, de 90—95%. Aceste substanţe sînt stabile în mediu bazic şi instabile în mediu acid.

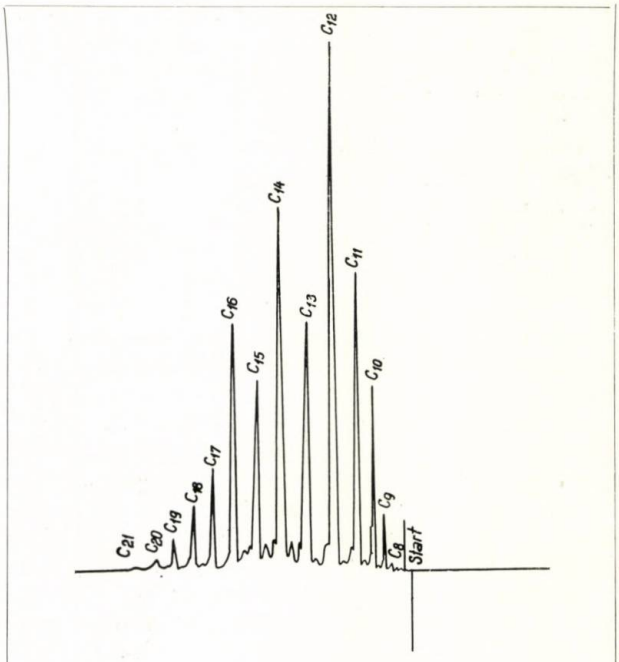


Fig. 1. Cromatograma unui amestec de alcooli graşi tip Borzeşti. Coloana: 160 × 0,4 cm, cu 10% Metilsilicone Polimer SE-30 pe Chromosorb W 80/100 mesh, spălat cu acid. Temperatura: 185°C, după 5 min. programare de temperatură cu o viteză de 8°C/min. pînă la 275°C. Debit azot: 46 ml/min.

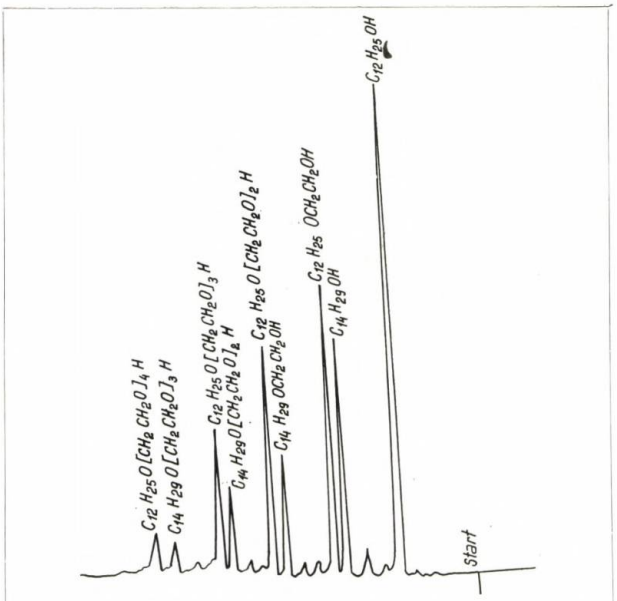


Fig. 2. Cromatograma alcoolului C_{12-14} tip Alfol etoxilat cu 2,6 moli oxid de etilenă. Coloana: 160 × 0,4 cm cu 10% Metilsilicone Polimer SE-30, pe Chromosorb W 80/100 mesh, spălat cu acid. Temperatura: 185°C, după 5 min programare de temperatură cu o viteză de 8°C/min pînă la 275°C. Debit azot: 46 ml/min.

Astfel, pentru determinarea și identificarea lanțului hidrocarbonat sînt două posibilități. Se face o extracție a părții nesulfatate (NES) din alchilsulfați, și aceasta se analizează, sau alchilsulfatul se hidrolizează în mediu acid, și alcoolii grași astfel reobținuți se analizează prin cromatografie în faza gazoasă.

În lucrarea de față s-a studiat în ce măsură corespunde compoziția NES și a hidrolizatului cu compoziția alcoolilor grași inițiali, supuși sulfatării atît în cazul alcoolilor grași de tip Borzești, cît și la cei de tip Alfol.

Partea experimentală

Extracția NES s-a făcut cu eter de petrol, în felul următor: se cîntăresc din alchilsulfați 4—5 g, care se dizolvă în 50 ml apă distilată și 50 ml alcool etilic și se introduc într-o pîlnie de separare. Se adaugă 30 ml eter de petrol și se agită energic. După separarea straturilor, stratul apă — alcool (cel inferior) se introduce într-o altă pîlnie de separare, în care se repetă extracția tot cu 30 ml eter de petrol. Straturile de eter de petrol se unesc, și după uscare peste sulfat de sodiu anhidru, eterul de petrol se evaporă în baie de apă. Reziduul astfel obținut este NES, care se analizează prin cromatografie în fază gazoasă, în modul descris în prima parte a lucrării.

Hidroliza alchilsulfaților s-a realizat în felul următor: se cîntăresc circa 5 g alchilsulfat într-un balon de 250 ml. Se adaugă 50 ml soluție de acid sulfuric 1 *n* și se fierbe la reflux 2 ore. După răcire, conținutul balonului se extrage de trei ori cu cîte 25 ml eter de petrol. Extractele de eter de petrol se unesc, se usucă peste sulfat de sodiu anhidru și se evaporă în baie de apă. Reziduul obținut se analizează prin cromatografie în faza gazoasă.

Tabela 1

COMPOZIȚIA ALCOOLILOR DE TIP BORZEȘTI ȘI ALFOL, RESPECTIV A NES SI HIDROLIZATELOR OBȚINUTE DIN ALCHILSULFAȚII CORESPUNZĂTORI

Nr. crt.	Numărul atomilor de C din alcooli	Alcooli tip Borzești C_{12-14}, %	NES, %	Hidrolizat, %	Alcooli tip Alfol $C_{12-14-16}$ %	NES, %	Hidrolizat, %
1	C_7	0,10	+	+			
2	C_8	0,89	0,41	0,61			
3	C_9	3,92	3,51	5,05			
4	C_{10}	14,30	9,39	15,25			
5	C_{11}	23,20	18,60	24,80			
6	C_{12}	25,00	18,75	24,40	37,30	29,30	37,00
7	C_{13}	16,20	16,80	17,30			
8	C_{14}	5,80	6,26	5,62	17,50	15,50	17,60
9	C_{15}	1,11	0,94	1,21			
10	C_{16}	+	0,13	0,42	45,20	55,20	45,40
11	Parafine totale	9,45	25,20	5,28			

În tabela 1 sînt date comparativ compozițiile alcoolilor de tip Borzești C_{7-16} și de tip Alfol $C_{12-14-16}$ supuse sulfatării, respectiv NES și hidrocarburile alchilsulfaților corespunzători.

Se poate observa ușor că compoziția NES diferă foarte mult de compoziția alcoolilor inițiali. Această diferență are mai multe cauze. Astfel, randamentul de sulfatare este invers proporțional cu numărul atomilor de carbon din alcooli grași, stabilitatea alchilsulfaților crește cu scăderea numărului de atomi de carbon, deci NES va fi mai sărac în componenții inferiori decît alcoolul original. Această scădere a componenților inferiori în NES este ajutată și de volatilitatea mai mare a acestor compuși.

În cazul alcoolilor de tip Borzești mai intervine și faptul că aceste tipuri de alcooli conțin și parafine (rămase din sinteză), care nu sînt sulfatabile, iar NES se îmbogățește în ele.

În concluzie, pentru identificarea și determinarea lanțului hidrocarbonat la alchilsulfați prin cromatografie în fază gazoasă NES este necorespunzător. Se obțin rezultate reale numai prin cromatografierea hidrolizatului.

Analiza alcoolilor grași polietoxilați și posibilitățile de identificare și determinare a lanțului hidrocarbonat la alcooli grași polietoxilați, polietoxilați și sulfatați prin cromatografie în faza gazoasă

Determinarea distribuției fracțiunilor la alcooli grași polietoxilați prin cromatografie în fază gazoasă se poate realiza în cazul produselor cu grad mic de etoxilare ($n \leqslant 3$), prin cromatografierea produsului ca atare [13], în formă de acetați [14, 15, 16], folosind faze staționare siliconice, Apiezon M etc. C e l a d e s și P a q u o t [17] au folosit derivați metilici obținuți prin metilare cu sulfat de metil în prezența hidroxidului de sodiu. A fost posibilă separarea produselor cu grade de etoxilare $n = 2—9$.

O altă posibilitate ar fi cromatografierea acestor produse în formă de esteri trimetilsilanici [18]

obținuți prin tratarea alcoolilor grași polietoxilați cu trimetilclorsilan.

Prin folosirea trifluorurii de bor în condiții de reacție corespunzătoare [19], se poate realiza o reacție cantitativă între alcoolii grași polietoxilați și anhidrida acetică:

$$RO(CH_2CH_2O)_nH + (CH_3CO)_2CO \xrightarrow{BF_3} ROCOCH_3 + CH_3COO(CH_2CH_2O)_nCOCH_3$$

Esterul alcoolului și diesterul polietilenglicolului pot fi separați și izolați cu hexan și clorură de metilen. Se analizează esterul alcoolului sau alcoolul gras ca atare, după saponificarea esterului.

În cazul alcoolilor grași înalt etoxilați, amestecurilor complicate de alcooli sau izoalcooli polietoxilați, polietoxilați și sulfatați, separarea corespunzătoare a componenților este imposibilă cu metodele descrise. Este necesară transformarea lanțului hidrocarbonat în derivați volatili ca ioduri sau bromuri [20, 21]. Conversia se face ușor și rapid prin reacția cu acid iodhidric, respectiv cu acid bromhidric.

Partea experimentală

În lucrarea de față, separarea alcoolilor C_{12-14} tip Alfol etoxilați cu 3 moli oxid de etilenă s-a realizat cu aceeași coloană și în aceleași condiții, ca și la alcoolii grași. Figura 2 arată ordinea în care sînt eluați componenții unui alcool C_{12-14} Alfol etoxilat cu 2,6 moli oxid de etilenă: alcool C_{12}, alcool C_{14}, alcool C_{12} etoxilat cu 1 mol oxid de etilenă, alcool C_{14} etoxilat cu 1 mol oxid de etilenă, alcool C_{12} etoxilat cu 2 moli oxid de etilenă, alcool C_{14} etoxilat cu 2 moli oxid de etilenă etc.

În cazul alcoolilor tip Borzești (conțin, în general, un amestec de alcooli de la C_7 pînă la C_{23}) polietoxilați, o separare corespunzătoare nu era posibilă din cauza suprapunerilor picurilor datorită unui număr foarte mare de componenți existenți într-un asemenea produs.

Pentru determinarea distribuției lungimii lanțurilor de hidrocarbonat la alcooli polietoxilați, polietoxilați și sulfatați, s-a făcut scindarea acestor combinații cu acid iodhidric:

$$RO(CH_2CH_2O)_nH + (2n+1)HJ = RJ + (n+1)H_2O + nJ_2 + nC_2H_4$$

$$RO(CH_2CH_2O)_nSO_3Na + (2n+4)HJ = RJ + nC_2H_4 + NaJO_3 + (n+1)H_2O + (n+1)J_2 + H_2S$$

Din cantitatea iodului pus în libertate se poate calcula gradul de etoxilare, iar prin cromatografierea iodurii de alchil se poate determina distribuția lungimii lanțurilor.

Modul de lucru

Din substanța de analizat se cîntăresc 100—200 mg într-un balon cu șlif, tip pară, de 100 ml. Se adaugă 5 ml acid iodhidric p.a. ($d = 1,9$) și se încălzește în baie de glicerină 90 min la temperatura de 110—115°C, prin refluxare. În aceeași baie de glicerină se execută și o probă-martor. După terminarea reacției de scindare iodul rezultat se dizolvă în 50 ml soluție de iodură de potasiu 20%, care concomitent va servi și pentru spălarea refrigerenților din interior. În

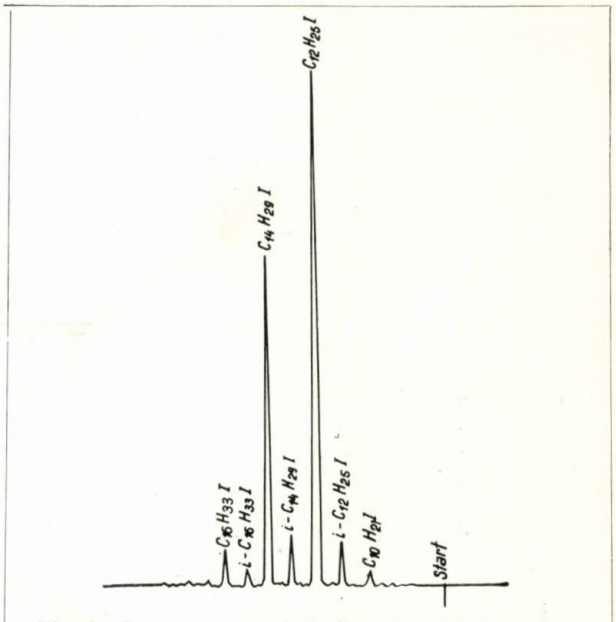


Fig. 3. Cromatograma iodurilor de alchili obținute cu acid iodhidric din alcooli C_{12-14} tip Alfol, etoxilat cu 3 moli și sulfatat. Coloana: 160 × 0,4 cm, cu 10% Metilsilicone Polimero SE-30 pe Chromosorb W 80/100 mesh, spălat cu acid. Temperatura: 185°C, după 5 min programare de temperatură cu o viteză de 8°C/min pînă la 275°C. Debit azot: 46 ml/min.

continuare, în același balon, se titrează iodul cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 *n* în prezența indicatorului de amidon.

$$\% \text{ oxid de etilenă} = \frac{(n_2 - n_1)F \cdot 2,2}{1000 \cdot a} 100$$

unde:

- n_1 reprezintă nr. ml soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n folosit pentru proba-martor;
- n_2 — nr. ml. soluție tiosulfat de sodiu folosit pentru proba de analizare;
- F — factorul soluției de tiosulfat de sodiu 0,1 *n*;
- a — cantitatea de substanță cîntărită pentru analiză.

În cazul alcoolilor grași etoxilați și sulfatați, această formulă de calcul nu este valabilă. Pentru determinarea gradului de etoxilare la etersulfați, se face mai înainte o hidroliză acidă a etersulfatului (vezi metoda de lucru la partea de alchilsulfați) și se extrage alcoolul gras etoxilat cu eter etilic, în cazul produselor jos etoxilate ($n \leqslant 3-4$), și cu acetat de etil, la produsele înalt etoxilate. În cazul din urmă, soluția apoasă se saturează cu clorura de sodiu, înainte de extracție.

După terminarea titrării cu soluție de tiosulfat de sodiu, conținutul balonului se introduce într-o pîlnie de separare. Se adaugă încă 25 ml tiosulfat de sodiu 0,1 n, și iodura de alchil se extrage de 2 ori cu cîte 25 ml eter etilic. Extractele eterice se usucă peste sulfat de sodiu anhidru și se evaporă în baie de apă. Iodura de alchil astfel obținută se introduce, în vederea separării, în cromatograful de gaz.

Coloana și condițiile de lucru sînt identice ca și în cazul alcoolilor grași. Distribuția lungimii lanțurilor a fost determinată din suprafața picurilor.

În figura 3 se arată separarea iodurilor de alchili obținute din alcooli C_{12-14} tip Alfol etoxilați și sulfatați,

cu ajutorul metodei descrise. Lipsa absorbției în infraroșu la 1 120 cm^{-1} arată dispariția completă a grupărilor eterice.

Tabela 2

COMPOZIȚIA IODURILOR DE ALCHILI OBȚINUTE DIN ALCOOLI C_{15-18} TIP BORZEȘTI, ETOXILAT CU 25 MOLI ȘI SULFATAT, RESPECTIV A ALCOOLULUI C_{12-14} TIP ALFOL, ETOXILAT CU 3 MOLI ȘI SULFATAT

Nr. crt.	Alcool C_{15-18} tip Borzești etoxilat cu 25 moli și sulfatat				Alcool C_{12-14} tip Alfol etoxilat cu 3 moli și sulfatat	
	Nr. atomi de carbon	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*
1	iC_{10}				0,26	0,24
2	C_{10}	0,35	0,38	0,36	2,76	2,75
3	C_{11}	1,15	1,14	1,10		
4	iC_{12}				2,95	2,98
5	C_{12}	3,25	3,28	3,34	66,89	66,82
6	C_{13}	4,30	4,25	4,10		
7	iC_{14}				1,53	1,54
8	C_{14}	8,50	8,75	8,60	23,81	23,85
9	C_{15}	11,30	10,90	11,20		
10	iC_{16}				0,40	0,40
11	C_{16}	15,85	16,00	15,90	1,40	1,42
12	C_{17}	14,30	14,20	14,20		
13	C_{18}	13,25	13,30	15,20		
14	C_{19}	8,50	8,30	8,60		
15	C_{20}	5,90	6,10	6,20		
16	C_{21}	4,05	4,15	4,20		
17	C_{22}	3,35	3,25	3,20		
18	C_{23}	3,10	2,90	2,80		
19	C_{24}	2,00	2,20	2,20		
20	C_{25}	0,85	0,90	0,80		

a. Conversia directă a etersulfatului în ioduri de alchili
b. Conversia alcoolului polietoxilat în ioduri de alchili, obținut prin hidroliza acidă a etersulfatului.
c. Conversia directă a etersulfatului în ioduri de alchili; produsul conține și 5% sulfat de sodiu.

În cazul etersulfaților, pentru obținerea iodurilor de alchil au fost studiate mai multe posibilități, care sînt redate în tabela 2.

Rezultatele arată că pentru obținerea iodurilor de alchil, în cazul etersulfaților, nu este necesară o hidroliză prealabilă. Conținutul de sulfat de sodiu nu deranjează conversia în iodură de alchil.

În cazul combinațiilor nesaturate după conversia în ioduri de alchil, spectrul în infraroșu nu arată absorbție pentru legătura dublă, deci este evident că acidul iodhidric se adiționează și la legătura dublă, rezultînd 1-*x*-diiododerivați. Examinarea cromatogramelor arată că 1-*x*-diiododerivații sînt eluați întotdeauna după 1-iododerivați.

Concluzii

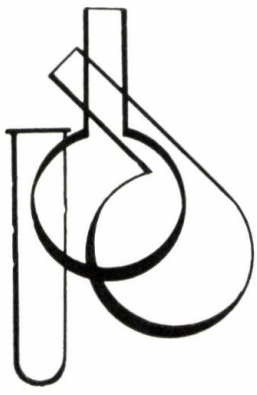
Separarea, identificarea și determinarea cantitativă a alcoolilor grași, alcoolilor grași cu grad de etoxilare ($n \leq 3$) și a iodurilor de alchili corespunzătoare se pot realiza cu rezultate bune și reproductibile, lucrînd cu o coloană de 160 × 0,4 cm, cu o umplutură de 10% „Metilsilicone Polimer SE-30" pe Chromosorb W 80/100 mesh, spălat cu acid, la o temperatură de 185°C 5 min, după care programare de temperatură cu o viteză de 8°C/min pînă la 275°C, cu un debit de azot 46 de ml/min.

În cazul alchilsulfaților, pentru determinarea lanțului hidrocarbonat se face o hidroliză acidă, urmată de o extracție cu eter de petrol, iar reziduul obținut după evaporarea eterului se cromatografiază.

Etersulfații se scindează direct cu acid iodhidric, iar iodurile de alchili astfel obținute se separă prin cromatografie în faza gazoasă.

Bibliografie

1. Cropper, F. R. și Heywood, A. Nature (London) **172**, 1953, p. 1101.
2. Dijkstra, G. și colab. Recueil Trav. Chim. Pays- Bas **74**, 1955, p. 805.
3. Keppler, J. G. Chem. Weekbl. **51**, 1955, p. 911.
4. Knight, J. D. și House, R. J. Amer. Oil' Chemists' Soc. **36**, 1959, p. 195.
5. Littlewood, A. B. și colab. J. Chem. Soc. (London) 1955, p. 1480.
6. Dal Nogare, S. și Bennett, C.E. Analyt. Chem. **30**, 1958, p. 1157.
7. Link, W. E., Hickman, H. M. și Morissette, R. A. J. Amer. Oil Chemists'Soc. **36**, 1959, p. 20.
8. Link, W. E., Hickman, H. M. și Morissette, R. A. J. Amer. Oil Chemists'Soc. **36**, 1959, p. 300.
9. Ch. Paquot și colab. Rev. franc. corps. gras. **7**, 1960, p. 391.
10. Link, W. E. și Morissette, R. A. J. Amer. Oil Chemsts' Soc. **37**, 1960, p. 668.
11. Warthen, D. și Green, N. J. Amer. Oil Chemists'Soc. **46**, 1969, p. 191.
12. Keiser, R. Chromatographie in der Gasphase III., Bibliographisches Institut. Mannheim. 1961, p. 134.
13. Gildenberg, L. și Trowbridge, I. R. J. Amer. Oil Chemists'Soc. 42, 1965, p. 69.
14. Falzoux, H. și colab. F.Z. für A. Chemie **236**, (1), 1968, p. 228.
15. Gildenberg, E. și Trowbridge, I. R. F.Z. für A. Chemie **232**, 1967, p. 82.
16. Pollerberg, L., Fette, Seifen, Anstrichmittel **69**, 1967, p. 179.
17. Celades, R. și Paquot, C. Rev. Franc. Gras. **9**, 1962, p. 145.
18. Törnguist, J. Acta Chem. Scand. **20**, 1966, p. 572.
19. Puschmann, H. Tenside, **5**, 1968, p. 207.
20. Mathias, A. și Mellor, H. Analyt. Chem. **38**, 1966, p. 472.
21. Lee, S. J. Amer. Oil Chemists'Soc. **43**, 1966, p. 690.



PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Procedeu industrial de fabricare a oxidului de magneziu din apa de mare

2. O nouă metodă de sinteză a lizinei pornind de la acrilonitrili

3. Două procedee noi de recuperare a bioxidului de sulf rezidual

4. Metodă pentru determinarea urmelor de crom.

5. Catalizatorul este cheia sintezei acidului adipic

6. Scurte ştiri

1. *Societatea israeliană Dead Sea Periclase Ltd. a dat de curînd în funcţiune, la Mishor Rotem, o instalaţie pentru fabricarea oxidului de magneziu din apa de mare, cu o capacitate anuală de 50 000 t. Produsul obţinut, de înaltă puritate, este competitiv economic cu oxidul de magneziu fabricat după alte procedee.*

Noua instalaţie utilizează apa Mării Moarte şi aplică procedeul Aman, de descompunere termică a clorurii de magneziu.

Apa de mare, după recuperarea potasiului şi bromului, este concentrată cu ajutorul energiei solare, şi apoi este pompată prin conducte la fabrica de oxid de magneziu. Instalaţia are trei secţii principale, şi anume : secţia denumită Aman, unde au loc descompunerea şi hidroliza clorurii de magneziu, o secţie de spălare a oxidului de magneziu brut, care este hidratat la hidroxid de magneziu, şi secţia de sinterizare, în care hidroxidul de magneziu purificat este calcinat pentru a se obţine oxid de magneziu activ — pudră.

În prima secţie, saramura de clorură de magneziu este mai întîi preconcentrată, şi apoi pulverizată într-un reactor tip Aman. Aici au loc evaporarea apei şi descompunerea clorurii de magneziu, cu ajutorul gazelor de ardere, care circulă în contracurent cu soluţia.

Gazele părăsesc reactorul, şi după ce preîncălzesc saramura de alimentare, sînt absorbite într-un turn, cu obţinerea HCl cu 18—20%, folosit apoi în industria de îngrăşăminte.

În cea de-a doua secţie, oxidul de magneziu brut, evacuat pe la baza reactorului, este repulpat cu apă, şi după spălări repetate şi filtrare ajunge la puritatea de 99%.

În ultima secţie, hidroxidul de magneziu este deshidratat prin calcinare şi apoi răcit. Oxidul de magneziu obţinut este presat în două trepte, pentru a se obţine pelete foarte rezistente, care apoi sînt sinterizate la 2000°C, pentru a da un produs cu densitatea 3,4, utilizat în industria materialelor refractare.

2. *Societatea olandeză DSM a pus la punct recent un procedeu nou de sintetizare a lizinei din acrilonitrili. Este pentru prima dată cînd se porneşte de la această materie primă în sinteza lizinei, noua metodă fiind susceptibilă de a fi aplicată industrial.*

La început, societatea a utilizat ca materie primă caprolactama, construind cu cinci ani în urmă o instalaţie semiindustrială de 3 000 t/an. La timpul acela însă, lizina nu a prezentat un interes comercial deosebit. Ulterior, ea a devenit un produs foarte căutat, datorită posibilităţii de a fi utilizată ca proteine cu azot pentru hrana animalelor, în special pentru porci şi pui de găină.

Noul procedeu DSM este în întregime un procedeu chimic şi constă din patru faze principale, în care acrilonitrilul este convertit în DL-lizină, utilizînd un acid organic optic activ nedezvăluit.

Pe baza experimentărilor de pilot, care au durat 18 luni, urmează să se construiască prima instalaţie semiindustrială, cu o capacitate de 1000—5000 t/an.

3. *Unul dintre cele două procedee de recuperare a SO_2, pus la punct şi industrializat de General Motors Corp. în instalaţia de la Parma, Ohio, constă dintr-o dublă spălare alcalină a gazelor reziduale de la termocentrala care utilizează cărbuni cu un conţinut de 2,5% sulf. Proiectarea şi construcţia fabricii s-au ridicat la 10 mil. dolari, costurile de fabricaţie atingînd 10 dolari/t cărbune. În principal, metoda constă în spălarea gazelor calde în contra-curent, după o prealabilă desprăfuire, cu o soluţie de hidroxid de sodiu 0,1 molar, într-un spălător de tip Flexitray.*

Bioxidul de sulf reacţionează cu soda caustică, cu formarea unui amestec de săruri ce constau, în special, din Na_2SO_4, Na_2SO_3 şi $NaHSO_3$. Circa 75% din soluţie se recirculă în proces, restul fiind trecut la o baterie de două reactoare, în vederea prelucrării. În primul rezervor se introduce $CaCO_3$, care reacţionează în întregime cu $NaHSO_3$, pentru a da sulfiţi de sodiu şi de calciu. În continuare, în al doilea reactor se adaugă $Ca(OH)_2$, care reacţionează cu sărurile din soluţie, pentru a forma $CaSO_4$ şi $CaSO_3$. Reacţiile se desăvîrşesc în reactorul-decantor, unde are loc limpezirea soluţiei, iar suspensia formată se filtrează pe un filtru sub vid. Soluţia limpezită, care mai conţine 500—600 p.p.m. ioni de calciu, precum şi ioni sulfat şi sulfit la saturaţie se tratează în ce de-al deilea reactor-decantor cu carbonat de sodiu, cînd se obţin carbonat de calciu precipitat şi soluţie de hidroxid de sodiu, care se recirculă în proces.

Randamentul de recuperare a SO_2 atinge 97—98%.

Cel de-al doilea procedeu, cunoscut sub numele de procedeu fosfat, a fost pus la punct de Societatea Stauffer Chem şi a fost experimentat la o termocentrală de 160 MW, de la Norwalk-Harbor, ce folosea cărbuni cu 3,5% sulf.

Randamentele de recuperare a sulfului sînt de 98—99%, conţinutul din gaze scăzînd de la 2000—2850 la 20—35 p.p.m. SO_2.

Pentru o termocentrală de 1000 MW, care utilizează cărbuni cu 3,5% sulf, investiţiile ajung la 32,2 mil. dolari. Costurile de recuperare a SO_2 măresc cu 7—8% preţul unui kWh.

După metoda Stauffer Chem., gazele cu SO_2 trebuie mai întîi desprăfuite, apoi umezite la temperatura de saturaţie adiabatică, şi apoi trecute la secţia propriu-zisă de spălare. Absorbţia SO_2 se realizează în turnuri cu umplutură, utilizînd o soluţie de 10% fosfot de sodiu cu pH-ul de circa 4,0, care uşurează reţinerea acestuia sub formă de acid sulfuros, care apoi, în continuare. se disociază la bisulfit şi ioni de hidrogen. În continuare, într-o instalaţie de tip Claus, dar ceva mai complicată, are loc reacţia dintre SO_2 şi H_2S, cu formarea sulfului precipitat, care este apoi separat fie prin filtrare, fie prin centrifugare. Soluţia regenerată se reciclează în proces, în timp ce sulful se topeşte pentru a se obţine un produs de puritate 99,9%. O parte din produsul finit serveşte la generarea H_2S necesar în proces.

Circa 1% din sulful adus de gaze este purjat în proces ca sulfat de sodiu, obţinut în urma unor reacţii secundare ce au loc.

4. *În cadrul Biroului Naţional de Standarde din Washington, a fost pusă la punct o metodă foarte sensibilă pentru determinarea cromului din substanţele biologice şi din mediul înconjurător.*

Aplicînd o metodă bazată pe activare cu neutroni şi apoi o separare radiochimică foarte selectivă, a fost posibilă determinarea cromului în cantitate de cîteva p.p.b.

Stabilirea unei metode atît de sensibile a fost imperios necesară, datorită limitelor de crom foarte scăzute impuse de legislatura privind protecţia mediului înconjurător. În general, cromul se găseşte în produsele biologice şi în substanţele înconjurătoare, ca, de exemplu: cărbuni, cenuşi zburătoare, în cantitate de 1 p.p.m. După metoda pusă la punct, proba de analizat este mai întîi iradiată, după ce în prealabil a fost închisă în capsule de cuarţ. Cromul-50 este trecut în crom-51 radioactiv, conform reacţiei nucleare : $^{50}Cr(n,8)^{51}Cr$. După un timp de 1—6 ore de şedere în reactorul nuclear NBS, proba este lăsată apoi 24 ore pentru a-şi reduce din activitate. În continuare, se dizolvă într-un amestec de acizi, din care cromul este extras cu tribenzilamină în cloroform, un solvent foarte selectiv pentru acesta. Metoda, pe lîngă că este sensibilă, este şi foarte reproductibilă. Astfel, pentru cromul conţinut în ficat, rezultatele au fost de 2,460 ± 0,024 p.p.m., iar pentru cel din cenuşe zburătoare, de 132,3 ± 0,33 p.p.m. Această din urmă valoare a contrastat foarte mult cu rezultatele obţinute pe aceeaşi probă, cu metodele clasice, care au fost cuprinse între 21 şi 289 p.p.m.

5. *Firma japoneză Asahi Chemical a pus la punct o nouă metodă de sinteză pentru producerea industrială a acidului adipic, prin oxidarea ciclohexanului într-o singură treaptă. În acest scop se utilizează drept catalizator acetatul de cobalt, care la temperaturi cuprinse între 80 și 100°C asigură un randament de transformare selectivă în acid adipic de circa 80%. Drept mediu de reacție se utilizează ca solvent acidul acetic, iar ca promotor acetaldehida.*

Viteza de reacție crește la temperatura de peste 100°C, dar în acest caz scade selectivitatea.

Acidul adipic brut este cristalizat prin răcire, apoi spălat pe filtru și uscat. După rafinare se obține un produs de 99% puritate, cu punct de topire la 150°C. În prezent, acidul adipic se fabrică la scară industrială prin oxidarea în două trepte a ciclohexanului cu acid azotic.

★

6. *Pe baza unui contract în valoare de 2,6 mil. dolari, Bituminous CoalResearch (BCR) efectuează lucrări de cercetare pentru Office of Coal Research (OCR), privind gazeificarea cărbunelui, cu obținerea de gaze cu putere calorică scăzută. Contractul prevede stabilirea procedeului la fază de laborator și a utilajelor necesare, cu furnizarea tuturor datelor pentru proiectarea instalației-pilot.*

Procedeul aceleiași firme (BCR), de obținere a gazelor cu putere calorică ridicată, este în curs de pilotare la Homer City.

★

Cercetătorii de la Harry Diamond Laboratories au pus la punct fabricarea unei noi rășini epoxi ce se solidifică rapid, respectiv de 2—3 ori mai repede decît rășinile utilizate în prezent. Acest nou produs este eterul diglicidil-4-metilolresorcinol, care, prin vulcanizare cu amine, anhidride sau alți întăritori epoxi, poate fi utilizat ca adeziv sau agent de acoperire.

★

Din cauza condițiilor impuse de legislația în vigoare privind protecția mediului înconjurător, Societatea italiană SISAS a anunțat încetarea producției unei instalații de acetilenă, a cărei capacitate reprezintă jumătate din producția acestei firme.

Fabrica, dată în funcțiune în 1973, producea acetilenă și etilenă după procedeul BASF.

Cu această ocazie se vor face și o serie de modificări la fabricile de acetat de vinil și acetat de etil, pentru optimizarea producției.

★

Cercetătorii metalurgiști de la Universitatea din Connecticut au reușit să reducă vibrațiile la temperatură înaltă ale aliajelor de nichel, prin adăugarea unor cantități foarte mici de bor și zirconiu.

Lucrările întreprinse au arătat că, introducînd 20 p.p.m. din substanțele menționate, rezistența la vibrații a nichelului pur a crescut de 3,5 ori. Acest lucru se datorește capacității pe care o au aceste adaosuri de a izola defectele de rețea ale aliajelor respective și de a preveni migrarea acestora, cauza principală a deformațiilor la temperatură ridicată.

★

Un nou procedeu pentru recuperarea bioxidului de sulf din gazele de coș a fost pus la punct de către Foster Wheeler Corp. Acesta constă în reacția gazelor bogate în SO_2 cu cărbune, la temperaturi cuprinse între 650 și 770°C, cu formarea sulfului elementar gazos, care apoi este condensat. Metoda este aplicabilă în cazul oricărui tip de concentrator de bioxid de sulf, iar recuperarea se realizează pe orice concentrație de SO_2 în gaze.

În Florida este în funcțiune o instalație cu caracter demonstrativ.

★

S-a stabilit că se poate obține o hidrodesulfurizare îmbunătățită a cărbunilor, dacă aceștia sînt pretratați cu HCl. Studiile făcute de Societatea Garrett Research au arătat că pretratarea scade simțitor fenomenul de inhibare a H_2S în procesul de desulfurizare, reducînd în același timp corespunzător și costurile de fabricație. Pentru un sistem de hidrodesulfurizare în trei trepte, hidrogenul necesar în cazul pretratării cu acid a cărbunilor este de numai 12% din cel folosit atunci cînd nu are loc tratarea acidă.

Au fost testați cărbuni cu volatilitate ridicată și cărbuni cu conținut ridicat de sulf.

★

Agenția americană pentru protecția mediului înconjurător a anunțat că malationul, unul dintre cele trei pesticide, cel mai mult folosite în S.U.A., poate forma în apă produse de degradare relativ persistente și potențial toxice. Testele de laborator au demonstrat că acesta se poate descompune în apă în două moduri: într-un caz rezultă produse netoxice pentru organismele acvatice. A doua variantă, favorizată de apa rece (cca. 2°C), duce la formarea acizilor malationici, care posedă unele caracteristici toxice specifice malationului și care persistă destul de mult în mediul ambiant, chiar mai mult decît acesta.

★

S-a constatat că, încorporînd nichel sau cobalt în rețeaua cristalină a micii montmorilonitice sintetice, rezultă o argilă cu rețea dioctaedrală stratificată, ce prezintă proprietăți de catalizator superactiv. Noul catalizator prezintă o activitate cel puțin egală cu a catalizatorilor Pd-H-mordenită, utilizați la hidroizomerizarea parafinelor C_5 — C_6. Pentru hidrocracarea hexanului și a produselor rafinate, acești noi catalizatori sînt mult mai activi decît catalizatorii Pd — H — Y-zeolitici.

Nu sînt cunoscute cauzele acestei activități mărite. Se presupune că activitatea mărită este rezultatul creșterii labilității atomilor de hidrogen din mica montmorilonitică sintetică.

Am reținut

pentru dumneavoastră...

În industria îngrășămintelor chimice, obținerea unui acid fosforic cît mai ieftin și lipsit de impurități, care să nu se depună în timpul depozitării acestuia, constituie o preocupare mai veche, care a generat în ultimii ani numeroase procedee. Procedeul termic, în care acidul fosforic rezultă prin arderea fosforului elementar, urmată de absorbția în apă a anhidridei fosforice rezultate, este prea scump (de două ori față de cel obținut pe cale umedă), așa încît cercetările din ultimii ani s-au axat pe procedee de purificare a acidului fosforic obținut pe cale umedă, respectiv prin atacul fosforitelor cu un alt acid mineral.

Acidul fosforic pur, respectiv lipsit de impuritățile ce se depun, este utilizat în îngrășămintele lichide, la fabricarea tripolifosfatului de sodiu necesar industriei detergenților, la tratarea suprafețelor metalice și la fabricarea fosfaților de calciu de uz furajer: obținerea acestui acid prin extracție cu solvenți, prin procedeul IMI, a fost aplicată industrial pentru prima dată în Mexic, în anul 1971. În prezent, pe aceeași platformă se construiește o a doua instalație cu o capacitate de producție de 17 500 t/an P_2O_5.

Procedeul IMI constă din extragerea acidului fosforic din acidul brut cu ajutorul esterului diizopropilic. Întrucît procesul este exoterm, bateria de extracție trebuie răcită în timpul procesului la 0—15°C. Din extractor, solventul extrage minimum 60% din acidul fosforic existent. Acidul astfel extras este trecut direct la coloana de recuperare a solventului, în cazul în care acidul este destinat fabricării de îngrășăminte lichide. Cînd acidul fosforic este destinat industriei detergenților sau tratării de suprafață a metalelor, cantitățile mici de cationi, care sînt extrași de eterul diizopropilic o dată cu acidul fosforic, sînt supuse unei noi extracții în contracurent, la temperatura obișnuită. Acidul astfel purificat este separat de eterul diizopropilic prin extracție cu apă. Calitatea apei folosite la extracție depinde de condițiile de puritate impuse produsului finit. Astfel, pentru acidul fosforic necesar industriei detergenților este utilizat condensul de la termocentrale. Acidul astfel extras conține pînă la 1% eter diizopropilic. Eliminarea acestuia se face într-o coloană de stripare, care funcționează sub vid la temperatura de 70°C, cu ajutorul aburului. Aburul, împreună cu solventul, este condensat și trimis la un decantor, din care se recirculă în instalație atît apa, cît și solventul.

Acidul rezidual rămas de la extracție, care conține maximum 40% din cantitatea de P_2O_5 existentă în acidul brut, este utilizat la fabricarea de îngrășăminte solide, de tipul superfosfatului triplu sau al fosfaților de amoniu.

Instalația descrisă, lucrînd la temperaturi relativ joase, are utilajele confecționate din policlorură de vinil și din poliesteri armați cu fibre de sticlă. Schimbătoarele de căldură, pompele și dispozitivele de amestecare sînt executate din aliaje speciale. La nivelul prețurilor S.U.A. din ianuarie 1974, costul unei instalații de acid fosforic tehnic, cu o capacitate de prelucrare de 500 t/zi P_2O_5 la acid fosforic tehnic, este 3,2 mil. dolari, iar prețul de cost este de 16,9 $/t P_2O_5, exclusiv costul materiei prime.

În cazul folosirii ca materie primă a unor fosfați necalcinați de Florida, din care rezultă un acid brut cu următoarea compoziție: P_2O_5 56,1 %; SO_4 2,5%; F 9000 p.p.m., Fe 8500 p.p.m.; Al 8800 p.p,m.; Ca 500 p.p.m., Mg 2500 p.p.m., prin procedeul descris rezultă un acid fosforic cu următoarea compoziție: P_2O_5 48,2%, Mg 3 p.p.m. SO_4 1%; F 800 p.p.m.; Fe 80 p.p.m.; Al 30 p.p.m., Ca 20 p.p.m;

Tot în ideea reducerii prețului de cost al îngrășămintelor, în industria azotului s-a trecut la integrarea instalațiilor de amoniac-uree. Prin această integrare, o serie de utilaje, ca: compresoarele de bioxid de carbon, condensatoarele de carbamat etc. se reduc, iar instalația de eliminare a bioxidului de carbon este înlocuită cu un schimbător de căldură cu filtru separator, situație în care investiția specifică pe tona de uree se reduce. Compania italiană Snam Projetti a reușit să aducă și alte simplificări ca urmare a integrării, ca, de exemplu, realizarea unei bucle izobarice de reciclare totală a ureei, făcînd posibilă și o operare mai simplă a intregii instalații. Prima instalație integrată de uree, de mare capacitate (circa 2000 t/zi), se va construi în Uniunea Sovietică, pe baza unui contract recent încheiat cu compania amintită. În vederea realizării aceluiași obiectiv de reducere a prețului îngrășămintelor la consumatori, un efort important de cercetare a fost depus în ultimul timp în vederea obținerii unor îngrășăminte concentrate. În acest sens, în urmă cu două decenii a început experimentarea fosfatului monoamonic, ca înlocuitor al superfosfatului. Fabricarea acestui produs a început în Scoția, în anul 1961.

Din experimentările ulterioare a rezultat că, în timpul cristalizării fosfatului monoamonic la un anumit conținut de umiditate (minim 15%), în repaos se formează o masă solidă, care prin amestecare redevine fluidă. În urma acestei constatări s-a ajuns la concluzia că dacă umiditatea la cristalizare variază între 12% și 15% nu mai există pericolul fluidificării masei în timpul depozitării sau al manipulării. Pe baza acestor date, s-au adus îmbunătățiri procesului tehnologic. În prezent, acidul fosforic obținut pe cale umedă, cu un conținut de 42% P_2O_5, și amoniacul gaz sînt introduse într-un reactor cu amestecător conținînd un șlam de fosfat de amoniu, cu raportul N/P de 1,35—1,4 și cu un conținut de apă de 12—14%, la temperaturi variind între 120 și 125°C. Durata de reacție este de o oră și jumătate. Excesul de amoniac ce se degajă din reactor trece printr-un scruber, în care este absorbit de acidul fosforic proaspăt. Masa de reacție evacuată pe la partea inferioară a reactorului este introdusă într-un al doilea reactor, în care i se adaugă acid fosforic, pînă cînd se obține raportul N/P = 1, condiție în care masa de reacție se solidifică. Procedeul nu necesită consum de combustibil, căldura de neutralizare fiind suficientă pentru a asigura evaporarea apei. Produsul astfel realizat este măcinat și ajunge la o densitate de 880 kg/m³ și la un conținut de umiditate de 6—9%. El poate fi granulat singur sau în amestec cu alte îngrășăminte, cu ajutorul aburului, cu un randament în granule de 70—80%, necesitînd un adaus de umiditate de 0,8—0,9 t/t P_2O_5, în timp ce la granularea fosfatului diamonic adaosul de umiditate necesar granulării ajunge la 2 t/t P_2O_5. Fosfatul monoamonic astfel preparat nu manifestă tendința de aglomerare, chiar dacă este depozitat în vrac la temperaturi de sub — 20°C.

De-a lungul celor zece ani de cînd acest procedeu a început să fie industrializat, s-au experimentat și alte variante menite să reducă prețul de cost. Astfel, s-a realizat neutralizarea acidului fosforic cu amoniac la raportul N/P = 1 într-o singură fază, în loc de două, într-o conductă în care cei doi reactanți se introduc dozat într-o curgere turbulentă. Pentru prevenirea cristalizării fosfatului monoamonic în timpul formării în conductă, masa de reacție este menținută sub o ușoară suprapresiune. În această variantă tehnologică, masa de reacție este evacuată din reactor prin duze într-un turn ce funcționează la presiunea atmosferică. Evaporarea, respectiv evacuarea umidității, are loc în aceste condiții instantaneu, fosfatul monoamonic rezultînd sub forma unei pulberi. Această variantă tehnologică este deosebit de atractivă, datorită investiției specifice sensibil reduse în comparație cu varianta tehnologică descrisă anterior.

Fosfatul monoamonic rezultat prin această variantă tehnologică diferă de cel obținut prin procedeul descris inițial. Astfel, umiditatea produsului variază între 2 și 7%, situație în care există tendința de aglomerare în timpul depozitării în vrac.

În sfîrşit, o altă tehnologie ce trebuie menţionată în industria de îngrăşăminte, ca avînd acelaşi obiectiv final, şi anume reducerea preţului de cost, este cea a măcinării umede a rocilor fosfatice, pusă la punct de Dawy Powergas în S.U.A., Noul procedeu permite o reducere a costurilor de prelucrare de 3—4,25 dolari/t P_2O_5. El foloseşte o moară cu bile construită de societatea belgiană Prayon, care reduce consumul de energie pentru măcinare, şi renunţîndu-se şi la energia necesară uscării, reducerea totală de costuri poate ajunge, în preţuri actuale, pînă la 25 dolari/t P_2O_5. În afara acestor avantaje, noul procedeu permite şi reducerea eliminării de praf în atmosferă, reducînd astfel poluarea zonei în care se află amplasată instalaţia. Din datele experimentale obţinute rezultă că, pentru o instalaţie de măcinare umedă cu o capacitate de producţie de 1100 t/zi P_2O_5, cantitatea de praf răspîndită în atmosferă este cu circa 500 kg/zi mai mică decît în cazul procedeelor convenţionale de măcinare uscată la aceeaşi capacitate.

Deşi problema obţinerii proteinelor prin biosinteză a fost realizată în instalaţii-pilot de acum un deceniu, folosind ca materie primă *n*-parafinele, industrializarea procedeului s-a făcut foarte greu, atît în Europa, cît şi Japonia, datorită existenţei în masa miceliană rezultată fie a mirosului de hidrocarburi, atunci cînd nu s-au folosit numai *n*-parafine, fie al altor compuşi toxici, chiar în doze extrem de mici. După părerea unor experţi străini la nivelul anului 1980, necesarul mondial de proteine obţinute prin biosinteză cu ajutorul unor fiinţe monocelulare este de aproximativ cinci milioane tone anual. Principial, pentru obţinerea proteinelor din fiinţe monocelulare există două categorii de materii prime, şi anume hidraţii de carbon, care pot fi folosiţi ca substanţe nutritive în hrana animalelor, şi hidrocarburile *n*-parafinice. Pentru Europa de Vest, care dispune de zăcăminte mari de gaz metan în Marea Nordului, apare interesantă folosirea acestuia sub formă de metanol, ca bază de materii prime pentru obţinerea proteinelor. Grupul englez ICI, care a elaborat un procedeu economic de obţinere a metanolului din gaz metan la presiune joasă, s-a preocupat şi de obţinerea de proteine din metanol. Într-o situaţie similară se află şi grupul japonez Mitsubishi. Pe baza cercetărilor efectuate într-o instalaţie-pilot de 1000 t/an, grupul ICI a hotărît construirea unei instalaţii de 100 000 t/an proteine. Această hotărîre a fost luată pe baza următoarei prognoze de preţuri:

— făina de peşte, care conţine în medie 65% proteine, a devenit tot mai scumpă, la sfîrşitul acestui an preţul ei fiind apreciat a varia între 300 şi 400 $/t, cu o tendinţă de creştere anuală de circa 10% pînă la sfîrşitul acestui deceniu;

— făina de Soia, care conţine numai 45% proteine, s-a scumpit de asemenea în ultimul timp, pentru anii 1977—1978 preţul previzionat urmînd să varieze între 250 şi 300 $/t.

În aceste condiţii, masa miceliană uscată obţinută prin fermentarea metanolului, care are un conţinut de 80% proteine şi revine la un preţ de vînzare de minumum 470 $/t, are un preţ echivalent avantajos.

În ceea ce priveşte preţul metanolului, se prevede că la sfîrşitul acestui deceniu acesta va atinge în ţările vest-europene 70—100 $/t, respectiv un nivel de preţ mai redus decît cel actual. Specialiştii apreciază că această scădere va fi determinată de instalaţiile gigant de metanol, ce vor fi puse în funcţiune în Orientul Mijlociu şi care vor folosi ca materii prime gazele naturale de joasă presiune din aceste regiuni. Revista britanică European Chemical News (nr. 627/1974) apreciază că volumul investiţiilor pentru o instalaţie de proteine din metanol cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an este de 48 mil. dolari, iar preţul de cost al masei proteice are structură dată in tabela 1 (în dolari/t).

Fabricarea unor astfel de proteine prezintă şi unele avantaje tehnologice. Astfel, datorită solubilităţii mari a metanolului în apă, construcţia fermentatorului se simplifică, iar instalaţia de separare a masei miceliene şi de uscare a acesteia este, de asemenea, simplificată. Un alt avantaj în plus, în cazul folosirii metanolului în comparaţie cu *n*-parafinele, constă în faptul că masa miceliană rezultată este în primul caz total lipsită de hidrocarburi aromatice policiclice, care în general sînt cancerigene. Compania ICI foloseşte ca microorganism o bacterie din specia pseudomonas, care se dezvoltă mult mai repede decît alte specii de microorganisme, ca:

Tabela 1

	Consum specific	Preţ unitar, $	Preţ total, $
Metanol, t	2	100	200
Materiale auxiliare	—	—	40
Manoperă şi întreţinere	—	—	34
Utilităţi	—	—	40
Amortizări 15% din investiţii	—	—	72
Beneficii 18% din investiţii	—	—	86

Total 472 $ t.

drojdiile sau mucegaiurile şi al cărui conţinut în proteine este mai ridicat. În principiu, superioritatea masei bacteriene constă în faptul că deţine doze mai mari decît drojdiile şi mucegaiurile din cei doi aminoacizi esenţiali lisina şi metionina, care sînt deficitare, în general, în alimentaţia animalelor. Compania Mitsubishi foloseşte, de asemenea, o bacterie din specia pseudomonas, şi analizele economice efectuate de companie duc la concluzia că bacteriile la efect util egal sînt mai avantajoase decît drojdiile sau ciupercile. În afara acestor avantaje, utilizarea bacteriilor ridică şi unele dificultăţi. Astfel, mărimea bacteriei fiind de circa un micron şi densitatea ei aproximativ egală cu a apei, separarea ei prin procedee simple nu este posibilă, iar centrifugarea este costisitoare. Compania ICI a rezolvat această problemă prin introducerea unei faze de fabricare, care implică formarea unor aglomerate de microorganisme ce se centrifughează cu uşurinţă, obţinînd o recuperare de 99% substanţe solide folosind ca şlam un amestec conţinînd 25% substanţe solide. Compania Mitsubishi a rezolvat această problemă printr-o fază prealabilă de concentrare.

Pe linia reducerii preţului de cost, Compania I.C.I. a înlocuit fermentatoarele cu dispozitive de amestecare cu fermentatoare continue, în care amestecarea se face cu ajutorul aerului necesar procesului biologic, consumul de energie pe tona de proteine fiind, în această ultimă variantă, mai redus. Ca sursă unică de azot, I.C.I. foloseşte amoniacul.

În afara celor două procedee descrise, mai trebuie menţionate şi alte două noi procedee puse la punct de compania japoneză Kanegafuchi, care constau, în principal, din folosirea enzimelor împreună cu microorganismele la fermentarea metanolului sau a hidrocarburilor. Iniţial, compania menţionată a deţinut un procedeu pentru obţinerea de proteine cu ajutorul drojdiilor pe substrat de *n*-parafine, procedeu pe baza căruia, în Italia, se construieşte o instalaţie industrială. În cazul folosirii motorinei ca materie primă şi nu a *n*-parafinelor separate din aceasta, s-au pus la punct metode îmbunătăţite de separare a microorganismelor formate şi de dezodorizare a lor. De asemenea, s-au îmbunătăţit metodele de determinare a impurităţilor toxice şi s-au pus de acord normele de calitate a drojdiei obţinute cu exigenţele organelor sanitare din Japonia.

Dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte ridică numeroase probleme, datorită creşterii preţului energiei, al hidrocarburilor (pentru îngrăşămintele cu azot) şi al rocilor fosfatice (pentru îngrăşămintele cu fosfor). Astfel, conform unor estimări recente, în S.U.A., cu toate că în anul agricol 1973—1974 producţia de îngrăşăminte a crescut în medie cu 7%, aceasta nu va satisface cerinţele consumatorilor cu circa 3 mil. t îngrăşăminte cu azot şi cu circa 1,5 mil. t îngrăşăminte fosfatice. Această situaţie s-a datorat faptului că, pe măsura creşterii preţurilor la materii prime, ritmul de realizare a noilor capacităţi a început să scadă. În alte ţări, cum sînt Canada, Egiptul şi altele, care dispun de zăcăminte mari de gaze naturale, sînt prevăzute creşteri de capacităţi de producţie într-un ritm mult mai susţinut decît în S.U.A. În general, noile linii tehnologice de amoniac ce se constituie în prezent au capacităţi între 1000 şi 1500 t/zi.

În domeniul industriei îngrăşămintelor cu azot se încearcă noi procedee de reducere a preţului de cost, pentru a face amoniacul mai ieftin. Astfel, firma britanică Dolphin Develop-

ment a comunicat că a realizat o reducere a consumului de gaz metan de circa 22%, în comparaţie cu procedeele convenţionale de reformare cu vapori prin folosirea azotului pur, în locul aerului. Aceasta, împreună cu alte modificări tehnologice, au permis şi reducerea investiţiei specifice.
Universitatea din California, propune o integrare a centralelor nucleare cu instalaţii de amoniac, ce urmează a fi obţinut din azot cu hidrogen electrolitic, rezultat prin electroliza apei cu energie electrică reziduală.
Oricum, căutarea unor materii prime sau a unor procedee mai economice pentru obţinerea amoniacului se pune cel mai acut în S.U.A.
În ceea ce priveşte extracţia de minereuri fosfatice, o creştere a volumului producţiei implică noi investiţii pentru deschiderea de noi mine. Într-o situaţie mai bună se află producţia de minereuri de potasiu, întrucît în ultimii ani instalaţiile de extracţie nu au fost folosite la întreaga capacitate. Problema epuizării rezervelor de minereuri nu se pune, întrucît în ultimul timp, atît în nordul Africii, cît şi în S.U.A., s-au descoperit noi zăcăminte cu concentraţii de peste 24% P_2O_5.
Un studiu recent întocmit de G. R. Allen, profesor de economia agriculturii la Universitatea din Aberdeen (Scoţia), cu privire la alimentaţia mondială în următorii ani şi la necesarul de îngrăşăminte chimice pe plan mondial, duce la următoarele concluzii:
— producţia mondială de îngrăşăminte cu fosfor nu va acoperi necesarul mondial cel puţin în următorii doi ani, în timp ce producţia mondială de îngrăşăminte cu azot va acoperi necesarul în următorii doi ani;
— dezvoltarea mai lentă a capacităţilor de producţie în raport cu necesarul de îngrăşăminte s-a datorat, pe de o parte, beneficiilor mici realizate în anii trecuţi în industria îngrăşămintelor chimice, faptului că s-au creat capacităţi mari de producţie, care nu au fost utilizate integral, precum şi creşterii preţului la materiile prime de bază, şi anume, la hidrocarburi (pentru îngrăşămintele cu azot) şi la rocile fosfatice;
— în medie, pe plan mondial, o tonă de îngrăşăminte duce la sporirea producţiei de cereale cu 6 t, dar, în anumite ţări în curs de dezvoltare, lipsa unei tone de îngrăşăminte duce la lipsa a 10 t cereale. În această situaţie se află India, Pakistanul şi alte ţări, la care lipsa de îngrăşăminte chimice se face mai mult resimţită decît în ţările care dispun de o agricultură dezvoltată. Un studiu efectuat de Centrul naţional de dezvoltare a îngrăşămintelor al TVA din S.U.A., cu privire la perspectivele industriei de îngrăşăminte chimice, duce la concluzia că, în perioada 1973—1980, producţia mondială de îngrăşăminte va spori cu 47%, atingînd 114 mil. t. Cele mai mari creşteri de producţie se vor înregistra în Europa, America de Nord şi Uniunea Sovietică, care sînt în acelaşi timp şi cele mai mari consumatoare. La nivelul anului 1980, jumătate din cantitatea totală de îngrăşăminte consumată va fi cea de azot. Consumul de P_2O_5 este estimat în acelaşi an la 31 mil. t, iar cel de K_2O la 25 mil. t.
Creşterea preţurilor îngrăşămintelor chimice nu este numai efectul scumpirii materiilor prime, ci şi al investiţiilor. Astfel, în anul 1974, în ţările în curs de dezvoltare o instalaţie de 1000 t/zi amoniac, cuplată cu o instalaţie corespunzătoare de uree, de 1650 t/zi, costă circa 100 mil. dolari dacă se porneşte de la gaze naturale, ca materii prime. Dacă se porneşte de la benzină, costul creşte cu 11%, iar în cazul folosirii fracţiunilor petroliere mai grele, cu 25%. În cazul în care instalaţia foloseşte cărbunele ca materie primă, costul investiţiei sporeşte cu 75% în comparaţie cu cea care foloseşte metanul. Dacă la această creştere a investiţiei specifice se mai adaugă şi creşterea cheltuielilor de industrializare, determinată de folosirea incompletă a capacităţilor de producţie, creşterea preţurilor la îngrăşăminte este lesne de explicat. Cu toate acestea, necesităţile reale ale agriculturii au determinat pe plan mondial noi proiecte de dezvoltare a producţiei de îngrăşăminte. Ţările socialiste şi-au întocmit programe de dezvoltare de lungă durată pentru fabricarea îngrăşămintelor. Astfel, Polonia, care în producţia de îngrăşăminte cu azot ocupă locul al şaptelea în lume, a prevăzut o dublare a producţiei în următorii douăzeci de ani, cu un efort de investiţii de 20 miliarde zloţi.
În actualul plan cincinal, producţia de îngrăşăminte cu azot este prevăzută să crească cu 48%, urmînd să atingă 1,536 mil. t. N în anul 1975. În anul 1980, producţia de azot urmează să atingă 2,24 mil. t N, prin extinderea noilor instalaţii şi prin construcţia unei noi platforme industriale la Policè.

Preţurile de cost ale îngrăşămintelor chimice în Polonia, exprimate în zloţi pe tona de azot, sînt următoarele: amoniac 1790, uree 3800, azotat de amoniu 4353, azotat de calciu şi amoniu 4500, sulfat de amoniu 3300. Producţia de îngrăşăminte fosfatice va creşte în actualul plan cincinal cu 67%, atingînd în 1975 un mil. t P_2O_5, iar în anul 1980, 1,3 mil. t P_2O_5. Pe sortimente, situaţia este următoarea:

	1971	1975	1980	1985	1990
Producţia, mil. t.	1,1	1,5	2,2		
Consum, mil. t, din care:		1,2	1,6	1,8	1,9
azotat de calciu şi amoniu, %	23,9	18,6	14,8	7,9	7,6
azotat de amoniu, %	35,8	46,5	28,3	29,2	27,9
sulfat de amoniu, %	6,5	8,4	6,3	5,6	5,4
sulfat de azotat de amoniu, %;	—	—	8,2	10,4	10,7
azotat de calciu, %	0,7	0,7	0,5	—	—
uree, %	29,8	14,8	22,5	29,6	30,2
amoniac soluţie, %	1,0	1,2	0,9	0,8	0,7
amoniac lichid, %	—	—	0,6	1,1	2,1
azot în NPK, %	2,3	9,8	17,9	15,4	15,1

Printre perfecţionările tehnologice mai importante în industria chimică date publicităţii, în ultimul timp, figurează următoarele:
— Perfecţionarea celulelor de electroliză cu control magnetic tip De Nora. Aceasta constă în evitarea formării şlamului în stratul de mercur şi se realizează prin introducerea unui magnet în circuitul mercurului, care reţine şi colectează materialele feromagnetice suspendate în mercur. Cea mai indicată poziţionare a acestor magneţi este pe circuitul de mercur, înainte de intrarea amalgamului în pilă. Compoziţia şlamului reţinut este următoarea: 10—30% NaOH, 0,55—1% fier, 0,0002—0,1% calciu şi 0,0001—0,1% magneziu, pînă la 0,25% nichel, pînă la 150 p.p.m. mangan, pînă la 0,005 p.p.m. stronţiu, pînă la 0,01 p.p.m. crom, pînă la 0,01 p.p.m. plumb şi pînă la 0,01 p.p.m. cupru. Electromagnetul introdus în circuitul de mercur este protejat pe exterior cu titan.
— Procedeul IFP perfecţionat de fabricare a ciclohexanului prin hidrogenarea benzenului în fază lichidă, în prezenţa unui catalizator de tip nichel Raney nepiroforic. Procedeul IFP este aplicat industrial în zece instalaţii, în prezent construindu-se încă două instalaţii. Experienţa acumulată în exploatarea instalaţiilor existente şi cercetările efectuate pe linia îmbunătăţirii catalizatorului au dus la creşterea performanţelor acestui procedeu. Noul catalizator Pro Catalyse NiPS-2 are o activitate de 26 t ciclohexan/kg catalizator. În reactorul final se foloseşte, de asemenea, un nou catalizator, denumit LD-143, care are o mare selectivitate şi care nu are tendinţa de izomerizare a ciclohexanului la metilciclopentan. Căldura de reacţie este parţial folosită pentru evaporarea produsului finit, ciclohexanul, şi parţial pentru obţinerea aburului de joasă presiune, necesar întregii instalaţii.
Procedeul constă în introducerea într-un reactor a benzenului lichid şi a unui gaz bogat în hidrogen, în care nichelul Raney este menţinut într-o dispersie uniformă, atît prin turbulenţa gazului prin masa de lichid, cît şi prin puternica recirculare a masei lichide printr-o buclă închisă, în care este montată o pompă. Fracţiunea lichidă ce se evacuează pe la partea superioară a reactorului este trimisă într-un reactor cu pat fix, în care catalizatorul de nichel pe suport de aluminiu transformă ultimele urme de benzen în ciclohexan. Randamentul de hidrogen al acestui reactor final este atît de mare, încît în ciclohexanul rezultat benzenul nu se mai găseşte decît în proporţie de cîteva zeci de părţi la milion. Masa de reacţie rezultată de la cel de-al doilea reactor este răcită, iar fracţiunea lichidă este separată de gaze într-o coloană de înaltă presiune. Ciclohexanul brut rezultat este purificat prin distilare. Indicatorii tehnico-economici ai noului procedeu IFP, pentru o instalaţie cu o capacitate de

producție de 215 000 t/an ciclohexan, cu o durată de funcționare de 8 000 ore, sînt următorii, produsul finit avînd o concentrație de ciclohexan de minimum 99,8%:

	Hidrogenare cu un gaz conținînd	
	75 moli % H_2	95—98 moli% H_2
Benzen, t/h	22,850	22,670
Hidrogen, Nm^3/h	41	29
Gradul de utilizare a H_2	89	98
Ciclohexan rezultat, t/h	24,375	24,375
Randament gravimetric, %	106,7	107,5
Catalizator NiPS-2 inițial, t	1,65	1,65
Consum anual catalizator, t/t C_6H_{12}	0,134	0,134
Catalizator LD-143 inițial, t	8,25	8,25
Consumuri de utilități:		
apă de răcire, m^3/h	0,5	0,5
apă de condens, m^3/h	25	25
abur de presiune medie, t/h	2,4	2,4
energie electrică, kW/h	220	280
abur de joasă presiune rezultat din instalație, t/h	24	24
Costul instalației la limita bateriei pe prețuri S.U.A. 1974, exclusiv costul compresorului de hidro-; gen, mil. dolari	2,225	2,405 (inclusiv compresorul)
Costul șarjelor inițiale de catalizatori, mii dolari	45	45
Total cost instalație, mil. dolari	2,3	2,45

Benzenul folosit ca materie primă conține 99,9% benzen minimum și următoarele impurități: sulf. max. 1 p.p.m., iar hidrogenul folosit, poate fi saturat cu apă, dar nu trebuie să conțină mai mult de 1 p.p.m., sulf și 20 p.p.m. oxid de carbon.

O altă tehnologie nouă ce prezintă mult interes s-a pus recent la punct în Italia, în domeniul separării paraxilenului din amestecul de orto-, meta-, para- și etilbenzen. Este binecunoscut faptul că paraxilenul este solicitat în cantități din ce în ce mai mari la fabricarea acidului tereftalic și că separarea acestuia din fracțiunea de xileni se face la temperaturi joase cu un consum mai mare de energie. Noul procedeu constă din adsorbția selectivă a paraxilenului pe site moleculare de tip X sau Y. Sitele moleculare de tip X sînt aluminosilicați sintetici, cu următoarea formulă generală:

$$Me\ 86/n.\ (AlO_2)_{86}.\ (SiO_2)_{106}.\ 276\ H_2O$$

în care Me este un cation oarecare, a cărei valență *n* compensează sarcina negativă a tetraedrului de alumină AlO_4. Sitele moleculare de tip Y au aceeași structură cristalină cu cele de tip X, dar au o compoziție chimică diferită. Raportul Si O_2/Al_2O_3 este mai mare, fapt ce influențează selectivitatea adsorbției. În experimentări s-au folosit site moleculare de tip 13 sub formă de granule cilindrice și de tip Y sub formă de pulberi fabricate de Compania Union Carbide. Înainte de a fi utilizate, sitele moleculare sînt tratate la temperatura de 80°C cu o soluție de cloruri ai unor cationi ce trebuie să înlocuiască sodiul din ele.

Din experimentările făcute rezultă că sitele de tip Y au o selectivitate mai mare decît cele de tip X. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu site de tip Y, potasiu sau potasiu-bariu. Sitele de tip 13X prezintă o bună selectivitate la adsorbție numai în cazul în care sodiul este substituit cu potasiu și bariu. Etilbenzenul s-a dovedit în toate cazurile componentul cel mai greu de separat de paraxilen. Influența singulară a altor cationi, ca: cesiul, cuprul, nichelul, manganul, stronțiul, beriliul. litiul, plumbul sau cadmiul pe site de tip X nu au modificat sensibil selectivitatea sitelor. Cationul de cesiu în sitele 13X au prezentat un fenomen de selectivitate inversă, în sensul că din soluții binare, alcătuite din paraxilen și meta- sau ortoxilen, paraxilenul a fost preferat. În cazul unui amestec de paraxilen-etilbenzen pe sitele cu cesiu a fost adsorbit selectiv paraxilenul.

Problema prețului de cost al produselor fabricate în industria chimică nu este legată numai de costul materiilor prime, ale căror creșteri pe plan mondial sînt bine cunoscute, ci și de prețul utilajelor, care, de asemenea, prezintă indici mari de creștere în ultimii ani. Problema prețului utilajelor este amplu dezbătută în numeroase publicații de specialitate, din care rezultă următoarele aspecte: În Republica Federală Germania, indicii de creștere a prețurilor pentru investițiile destinate industriei chimice, luînd în considerare nivelul prețurilor din anul 1962 = 100, au atins în luna decembrie 1973 următoarele valori:

— vase și rezervoare 162,6
— aparate și agregate 165,4
— construcții industriale 185,0
— instalații chimice pe ansamblu 161,6

Pentru S.U.A., luînd în considerare nivelul prețurilor din anii 1957—1959 = 100, se dau mai jos valorile indicilor atinși în luna februarie 1973 și luna martie 1974:

	februarie 1973	martie 1974
— mașini și utilaje	138,8	153,7
— manoperă în construcții	155,8	162,1
— construcții	146,9	158,9
— engineering	112	132,2
— utilaje de serie	140	152,6
— utilaje de proces	134,5	146,7
— conducte și armături	146,1	169,9
— aparate de măsură și control	144,9	158,3
— pompe și compresoare	137,0	150,6
— echipament electric	100,6	112,3
— construcții metalice	137,2	155,0

Paralel cu acești indici, este de remarcat că indicele mediu de prețuri pentru produsele chimice, luînd ca bază anul 1967 = 100, a fost în luna aprilie 1973 = 102,6 deci o creștere medie de 2,6% în decurs de șase ani, în luna aprilie 1974 a fost 130,9, deci o creștere de 28,3% numai într-un singur an. În continuare se dau cîteva aspecte din domeniul investițiilor din industria chimică din S.U.A., ca urmare a acestor fenomene. Astfel, pentru a se înlocui un compresor care în anul 1969 a costat 131 000 dolari, astăzi trebuie să se plătească 216 000 dolari. Un reactor cumpărat acum cinci ani cu 110 000 dolari, costă în prezent 233 000 dolari. Conductele, al căror preț mediu era de 7,80 $/m în vara anului 1973, au costat 12 $/m în primăvara acestui an și se prevede că în anul viitor vor costa 15 $/m. Indicii de prețuri a costurilor investițiilor din industria chimică din S.U.A. au prezentat o creștere medie anuală de 4,7% în perioada 1958—1973. În anul 1973, acest indice de prețuri a crescut cu 16% și se apreciază că acest indice se va menține în continuare pînă în anul 1975, după care creșterea va fi mai moderată, în jur de 5,6% anual. În cadrul acestui indice global, diferitele costuri au crescut diferit. Astfel, costul manoperei de construcție și de montaj, care a prezentat o creștere medie de 3,4% anual, din 1958 și pînă în anul 1968, a început de atunci să crească mult mai repede. În perioada 1973—1976, se apreciază că costul

manoperei va creşte cu 50%. Manopera destinată confecţionării utilajelor se apreciază că va creşte între semestrul II-1973 şi trimestrul I-1975 cu 57%, în timp ce costul materiilor prime şi al materialelor va creşte cu numai 27%. În afara scumpirii utilajelor, titularii de investiţii nord americani întîmpină greutăţi şi în ceea ce priveşte termenele de livrare a utilajelor. În această situaţie, preţul utilajelor începe să varieze şi în funcţie de durata de livrare. În tabela următoare se indică durata medie estimată de experţii companiei nord-americane Union Carbide Corp.

	Iulie — oct. 1973	Martie 1974	Primăvara 1975
Corpuri de presiune înaltă	9—12 luni	16—22 luni	18—24 luni
Compresoare centrifugale	9—13 luni	14—19 luni	18—24 luni
Vase din oţel inoxidabil	12 săptămîni	24 săptămîni	30—36 săptămîni
Conducte din oţel	12—24 săptămîni	24—40 săptămîni	30—50 săptămîni
Echipament electric	16 săptămîni	40—44 săptămîni	44—48 săptămîni

Un alt aspect nou în realizarea noilor instalaţii este cel generat de lipsa de energie şi de creşterea preţului tuturor consumurilor energetice. În acest sens, o reproducere a instalaţiilor existente nu mai este posibilă. Fiecare fază tehnologică, fiecare schimbător de căldură, fiecare pompă şi fiecare coloană sînt redimensionate pentru ca să se asigure un consum de energie cît mai mic. Proiectanţii speră să găsească rezerve de 5—10% din această reproiectare, însă instalaţiile reproiectate, respectiv „fără rezerve", vor fi mult mai rigide în exploatarea situaţiei în care, nerespectarea foarte strictă a condiţiilor de lucru va mări frecvenţa avariilor şi, ca urmare, opririle instalaţiilor.

* * *

Producţia industriei chimice şi petrochimice a Uniunii Sovietice a înregistrat în 1973 o creştere de 11%, faţă de 7,4% cît a fost pe întreaga industrie. Astfel, producţia de petrol a crescut cu 28 mil. t, îngrăşămintele (ca produse fizice) cu 6,3 mil. t, gazul natural cu 15 000 mil. m³, materialele plastice şi răşinile sintetice cu 278 000 t, iar fibrele cu 84 000 t. În general, îngrăşămintele şi materialele plastice sînt predominante pe lista investiţiilor realizate sau în curs de realizare.

Producţia industriei chimice a U.R.S.S. a fost, în 1973, următoarea:

	Mil. t	Creştere faţă de 1972, %
Îngrăşăminte minerale (produs fizic)	72,3	9
Compuşi pentru hrană	32,0	11
Acid sulfuric	14,8	8
Sodă calcinată	4,1	8
Sodă caustică	2,0	6
Materiale plastice şi răşini sintetice	2,3	14
Detergenţi	0,61	14
Fibre chimice	0,83	11
Antidăunători	0,34	13
Petrol	421,00	7
Gaze naturale (1 000 m³)	236,00	7

(E C N mai 1974, pag. 7)

★

De curînd a intrat în funcţiune, în Japonia, prima instalaţie de obţinere a gazelor naturale de sinteză (S N G), construită de societatea MITSUBISHI şi proiectată de DAVY POWERGAS.

Capacitatea proiectată, de circa 1,17 mil. N m³/zi, a fost atinsă în trei zile de la pornire.

Instalaţia lucrează după procedeul British Gas Corp. de gazeificare în două trepte, care constă în obţinerea catalitică, în prima fază, a unui gaz îmbogăţit, urmată de hidrogazeificare.

★

În Brazilia, la Imbituba, se construieşte, în colaborare cu firma Krebs, care asigură ingineeringul, o fabrică de acid fosforic, cu o capacitate anuală de 110 000 t P_2O_5.

Instalaţia va lucra după procedeul RHÔNE PROGIL şi urmează să fie gata în 1975.

De asemenea, este planificat a se realiza, în cadrul aceluiaşi complex, şi o fabrică de acid sulfuric de 300 000 t/an.

★

La Ostend, în Belgia, au început investiţiile privind ealizarea unei noi fabricir de dioctilftalat, cu o capacitate anuală de 60 000 t şi care va costa 250 mil. franci belgieni.

Darea în funcţiune va avea loc la sfîrşitul anului 1975.

Ca materie primă se va folosi anhidrida ftalică, produsă în cadrul aceluiaşi combinat.

Instalaţia va aplica tehnologia RHÔNE PROGIL, proiectarea, ingineria şi construcţia fiind asigurate de U.C.B, în cooperare cu B A S F.

★

Pînă la sfîrşitul anului 1975 urmează să se realizeze în Grecia prima instalaţie de acest fel din ţară, care va produce anual 15 000 t hidrocarburi clorofluorurate.

Tehnologia, ingineria şi construcţia se vor face de către RHÔNE PROGIL.

★

Agenţia pentru Energie Atomică a Indiei a semnat, de curînd, cu firma UHDE, un contract pentru con-

struirea unei fabrici care va produce potasiu metalic pur, necesar la extracția deuteriumului din hidrogen. Capacitatea inițială a instalației va fi de 30 t/an cu posibilități de extindere. Darea în producție va avea loc în 1975, instalația urmînd a lucra după procedeul Hochst.

★

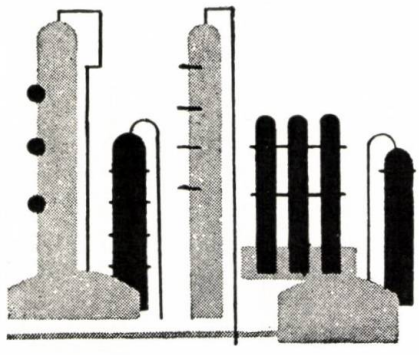
În Uniunea Sovietică, în regiunea centrală a Siberiei, este planificat a se realiza pînă în 1977 un mare combinat pentru producerea aluminiului, în care sînt incluse: fabrica de aluminiu propriu-zisă cu o capacitate anuală estimată de 500 000 t, o instalație pentru anozii de aluminiu, precum și fabrica pentru obținerea sărurilor de fluor necesare în proces Investițiile, în valoare de 5 000 mil. franci, se vor realiza în cooperare cu Pechiney Engine Kuhlmann.

★

Pe baza unui contract semnat la începutul acestui an între Intreprinderea de construcții industriale și Societatea franceză SPEICHIM, aceasta din urmă va construi în Cuba șase unități pentru producerea drojdiei furajere, folosind ca materie primă melasa de la trestia de zahăr. Fiecare unitate va avea o capacitate zilnică de 40 t/zi și va lucra după procedeul francez Lefrançois de fermentare aerobă.
Produsul finit va avea un conținut în proteine de 50% și va fi folosit ca adaos în hrana animalelor.

★

Societatea Haldor Topsoe va construi în Republica Populară Chineză, pe baza unui contract semnat cu China Național Technical Import, o instalație pentru producerea întregii game de catalizatori necesari la fabricarea hidrogenului, amoniacului și metanolului.
Producția de catalizatori va satisface necesarul intern.



CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Formare de complecşi în sisteme eter-cloroform ; compararea rezultatelor termodinamice şi spectroscopice. Constantele de echilibru pentru formare de complecşi pot fi evaluate comod pe baza rezultatelor unor măsurători spectroscopice efectuate în soluţii în care sînt variate concentraţiile reactanţilor. De asemenea, recent, au fost stabilite diferite metode colorimetrice pentru evaluarea constantelor de echilibru K şi a entalpiilor-standard, $\Delta H°$, la formarea de complecşi. Majoritatea stabilesc valorile lui $\Delta H°$, fără apelarea la ecuaţia lui van't Hoff.
În lucrare sînt prezentate rezultatele obţinute la aplicarea unora din aceste metode la evaluarea lui K şi $\Delta H°$ la formare de complecşi în diferite sisteme eter-cloroform. Rezultatele sînt comparate cu valorile spectroscopice publicate pentru aceleaşi sisteme.

Pasco, N. F. şi Fenby, D. V., Can. J. Chem., **52**, nr. 11, iun. 1974, p. 2 139—2 142.

Cinetica descompunerii oxidului de azot sub efectul descărcărilor electrice liniştite. Reacţia de sinteză a NO sub efectul descărcărilor electrice este binecunoscută, avînd aplicaţii industriale. Reacţia inversă, de descompunere a NO, deşi prezintă un mare interes practic, nu a fost suficient de studiată pînă în prezent. Cercetarea acestei reacţii, sub efectul unor descărcări electrice liniştite (500 Hz, 10 kW, intensitatea curentului de descărcare 15 mA), a arătat că descompunerea NO are loc repede, conform mecanismului de reacţie de ordinul unu, cu o energie de activare de 1,8 cal/mol. Randamentul maxim al procesului este de 24,1 mol NO pentru 1 kWh energie electrică. Se propune schema mecanismului de reacţie pentru procesul de descompunere a NO.

Eremin, E. N. şi Rubţova, E. A., J. Fiz. Him. **48**, nr. 5, mai 1974, p 1 190—1 193.

Comportarea catalitică a molibdaţilor la epoxidarea eterogenă, în fază lichidă, a ciclohexenei. Oxizii elementelor din grupele a V-a şi a VI-a din sistemul periodic sînt adecvaţi drept catalizatori selectivi la epoxidarea olefinelor cu peroxid de hidrogen şi hidroperoxizi.
În lucrare s-a studiat activitatea MoO_3 şi a unor molibdaţi, pe şi fără suport, la epoxidarea în fază lichidă a ciclohexenei cu hidroperoxid de *terţ.*-butil.
S-a constatat că MoO_3 este activ, pe cînd molibdaţii sînt inactivi. De asemenea, este inactiv MoO_3 dacă este pe suport de γ -Al_2O_3 sau pe MgO, în timp ce pe suport de SiO_2 este mai activ decît fără suport. Se explică activitatea MoO_3 singur sau pe suport de SiO_2, prin prezenţa unor centre de Mo (V) pe suprafaţa catalizatorului şi se discută mecanismul epoxidării ciclohexenei cu hidroperoxid de *terţ-* butil, ţinînd seamă de structura catalizatorului.

Forzatti, P., Trifiro, F. şi Pasquon, I., Chim. Ind. (Milano), **56**, nr. 4, apr. 1974, p. 259—263.

Difuziunea în pelete de catalizator poros bidispersat. La interpretarea efectelor difuzionale în catalizatori poroşi bidispersaţi trebuie să se ţină seamă de difuziunea în macro- şi micropori. Date pentru difuzivităţi în macro- şi micropori au fost obţinute cu ajutorul unor tehnici cromatografice. S-a urmărit, în acest scop, adsorbţia *n*-butanului pe pelete de particule de alumină (boehmit), la presiune de 1 atm. şi la temperaturi de 30—75°C. Difuzivităţile în macro- şi micropori, la 30°C, au fost $3{,}2 \cdot 10^{-2}$ respectiv $4{,}0 \cdot 10^{-4}$ cm/s, în cazul unor pelete cu raza medie a porilor de 1 200 şi, respectiv, 17 Å. Echilibrul de adsorbţie şi constantele de viteză au fost 870 şi 600 cm^3/g.
Sînt indicate avantajele metodei, în comparaţie cu alte proceduri, precum şi restricţiile la aplicarea ei.

Hashimoto, N. şi Smith, J. M., Ind Eng. Chem. Fundam., 13, nr. 2, apr. 1974, p. 115—120.

Reacţii catalitice eterogene, limitate de difuzie, pe un disc rotativ. I. Hidrogenarea α -metilstirenului. Într-un reactor de înaltă presiune din oţel inoxidabil, prevăzut cu un disc rotativ, a fost studiată cinetica hidrogenării α-metilstirenului la cumen. Catalizatorul a fost un film de paladiu depus sub vid pe suprafaţa substratului discului de oţel. Temperatura a fost variată între 40 şi 115°C, viteza de rotaţie a discului între 5 şi 43 radiani/s, iar presiunea de hidrogen a fost menţinută la 60 psia. S-a constatat că gradul şi temperatura difuzional este o funcţie de viteza discului şi temperatura reactorului. Pe baza modelului discului rotativ au fost calculaţi parametri cinetici ai ordinului de reacţie, activitatea specifică şi energia de activare; valorile obţinute confirmă cele indicate de literatură pentru un catalizator pe suport. Studii microscopice şi de difracţia de razeX efectuate pe suprafaţa catalizatorului au indicat că parametrii cinetici sînt independenţi de gradul de dispersie sau de mărimea cristalitelor, în domeniul 20—200 Å, dar sînt influenţaţi de gradul lor de orientare.
Se conclude că discul catalitic poate fi utilizat cu avantaje pentru obţinerea unor date cinetice la reacţii care, industrial se efectuează pe sisteme de catalizatori pe suport.
Lucrarea are 39 de referinţe bibliografice.

White, D. E., Litt, M. şi Heymach, G. J., Ind. Eng. Chem., Fundam., **13**, nr. 2, apr. 1974, p. 143—150.

Oxidarea catalitică a fenolului în soluţie apoasă pe oxid de cupru. În cadrul studiului de oxidări catalitice în fază apoasă, în vederea tratării unor ape reziduale, a fost cercetată oxidarea catalitică a fenolului în soluţie apoasă, pe oxid de cupru, la presiune atmosferică şi la presiuni mai scăzute şi la temperaturi în domeniul 369—419 °K. S-a constatat că, după o perioadă de inducţie, reacţia intră într-un regim de activitate de stare staţionară. În ambele regimuri reacţia este de ordinul unu, în raport cu concentraţia în fenol, dar dependenţa de presiune de oxigen scade de la una la jumătate de la perioada de inducţie la regimul de activitate de stare staţionară. Viteza de reacţie este de un ordin diferit de unu în raport cu catalizatorul, comportare care se explică printr-un mecanism de reacţie prin radicali liberi. La presiune atmosferică, viteza de reacţie este foarte mică, dar printr-o creştere moderată de temperatură şi presiune de oxigen, ea devine satisfăcătoare pentru interes aplicativ.
Lucrarea are 51 de referinţe bibliografice.

Sadana, A. şi Katzer, J. R., Ind. Chem., Fundam., **13**, nr. 2, mai 1974, p. 127—134.

INGINERIE CHIMICĂ

Cercetări experimentale asupra parametrilor sistemului izobutenă/acid sulfuric în reactor cu coloană cu bule. În cadrul unui studiu al proprietăţilor reactoarelor cu coloană cu bule, a fost aleasă hidratarea catalizată de acid, a izobutenei drept reacţie model. Această reacţie, de importanţă tehnică, prezintă avantajul unei reacţii de ordinul pseudoun în raport cu izobutena şi poate fi urmărită bine pe cale cromatografică. Sistemul gaz/lichid este descris de relaţii de bilanţ de materiale, care — pe lîngă mărimi cinetice şi termodinamice — conţin drept parametri esenţiali, conţinutul relativ, integral, de gaz, interfaţă gaz/lichid specifică şi coeficientul de dispersie. Determinarea acestor date a fost scopul studiului de faţă. Au fost variate: temperatura de lucru (20—40°C), concentraţia acidului sulfuric (1—20 val/l) viteza fazei lichide (0,03—0,7 cm/s) şi viteza fazei gazoase (2—7 cm/s).

Wirges, H. P. şi Warnecke, H. J., Chem. Ing. Tech., **46**, nr. 12, iun. 1974, p. 515—516.

Controlul proceselor de fermentaţie cu ajutorul computerelor. Procesele de fermentaţie sînt mai complexe decît procesele clasice de sinteză chimică, datorită faptului că în primul caz, mediul de reacţie poate influenţa atît metabolismul de creştere a celulelor, cît şi producţia microorganismelor într-un mod impresizibil. Se prezintă posibilităţile actuale de urmărire automatizată a proceselor de fermentaţie cu ajutorul computerelor şi se indică metodele aplicabile pentru optimizarea tehnologiilor de fermentaţie, pe bază de modele matematice.

Sterbacek, Z. şi Sachova, M., Chem. Prům., **24 (49)**, nr. 3, mart. 1974, p. 107—114.

Cercetări cu privire la hidrodinamica și la transferul de masă la „Perform-Grid". „Perform-Grid" este o umplutură de mare eficacitate pentru coloane în care se realizează probleme de separare cu încărcături mari. Se face o caracterizare generală a acestei umpluturi și se arată poziția ei în sistematica globală a umpluturilor de coloane. Numeroase rezultate obținute indică adecvarea „Perform-Grid" drept umplutură în procese de contact vapori/lichid, mai ales pentru rectificări în vid. Sînt date cîteva exemple de introducere a umpluturii „Perform-Grid" la probleme de separări pe scară industrială.

Hoppe, K., Krell, L. și Keller, J., Chem. Tech. (Berlin), **26**, nr. 6, ian. 1974, p. 340—344.

CHIMIE ANORGANICĂ

Reacții de inserție cuprinzînd complecși de platină. Reacții de tip: M-X + Y → M-Y-X (unde M = metal; X = specii mono-sau poliatomice; Y = specii nesaturate) sînt cunoscute ca reacții de inserție. În cazul complecșilor de platină, legăturile Pt-X supuse reacțiilor de inserție sînt Pt-C, Pt-H, moleculele intercalate putînd fi CO, olefine, fluoroolefine, SO_2, carbene, izocianuri și CS_2. În articol sînt prezentate și discutate diferite reacții de inserție la legătura platină-carbon cu monoxid de carbon, fluorocarboni, bioxid de sulf și izocianuri, reacții de inserție la legătura platină-hidrogen cu olefine și bisulfură de carbon, precum și reacții de inserție la legături carbon-carbon. În continuare au fost studiați complecși de Pt (O) și de Pt (II), precum și inserția, pe cale fotochimică la legături C-CN. Lucrarea are 50 de referințe bibliografice.

Graziani, M., Lenarda, M. și Belluc, U., Chim. Ind. (Milano), **56**, nr. 4, apr. 1974, p. 294—302.

Proprietățile electrochimice ale bioxidului de plumb în soluții de apă oxigenată. S-a cercetat comportarea PbO_2 în soluții de electroliți și în substanțe organice, la diferite valori ale *p*H și s-a studiat procesul de descompunere a apei oxigenate în prezența PbO_2.
S-a stabilit că potențialul staționar al bioxidului de plumb variază sensibil în timp și depinde de compoziția soluției. Absorbția aminoacizilor pe PbO_2 crește în seria: glicocol <alanină<valină. Se prezintă mecanismul de descompunere catalitică a H_2O_2 pe PbO_2, în prezența și în absența aminoacizilor în soluție.

Andrusev, M. M., Konoplina, A. A. și Nikolaev L. A., J, Fiz. Him., **48**, nr. 5, mai 1974, p. 1198—1201.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Natura incluziunilor din germaniul policristalin. În vederea obținerii unor lingouri de germaniu policristalin de puritate ridicată, s-a cercetat natura incluziunilor superficiale, care se formează în mod obișnuit la suprafața lingourilor, în decursul procesului de zonare. S-a stabilit că pelicula superficială este impurificată, în special, cu bioxid de siliciu, bioxid de germaniu, urme de cărbune (provenit din aparatură) și de bioxid de carbon. Uneori, peliculele superficiale sînt impurificate și cu alți oxizi, greu fuzibili, ca MgO, CaO, Al_2O_3, proveniți din materialele refractare ale nacelelor folosite la zonarea lingourilor.

Tesarik, B, Chem. Prům., **24/49**, nr. 4, aprilie 1974, p. 183—184.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Procedeu pentru asigurarea unui randament de oxidare ridicat a SO_2-SO_3 în aparate de contact de tip Krebs. S-au cercetat condițiile de oxidare a SO_2 pînă la SO_3 în aparate de tip Krebs, cu cinci etaje și s-au stabilit condițiile optime de exploatare, care asigură realizarea unor grade de conversie de 97—98%.
Optimizarea se realizează prin prelungirea duratei de alimentare cu aer. Se indică ecuațiile de bază necesare pentru determinarea condițiilor optime de lucru.

Zawadzki, B., Konczal. J. și Malinski, R., Przem. Chem. **53**, nr. 5, mai 1974, p. 295—297.

Dezvoltări industriale la introducerea de schimbători de ioni pentru tratarea apei. Sînt descrise progresele realizate în ultimii ani la aplicarea industrială a schimbătorilor de ioni pentru tratarea apelor. Atenție deosebită a fost acordată procedeelor în contracurent și cu pat stratificat. Sînt discutate apoi probleme legate de tratarea apelor în centrale nucleare și industria prelucrătoare de metale.
Lucrarea are 40 de referințe bibliografice.

Reuter, H., Chem. Ind. (Berlin), **26**, nr. 7, iulie 1974, p. 403—405.

Procedee moderne de obținere a fluorurii de aluminiu. Se prezintă procedeele moderne de obținere a fluorurii de aluminiu, aplicate pe plan mondial, precum și procedeele originale elaborate în R. P. Polonă. Sînt descrise tehnologiile și aparatura de lucru utilizate în cazul următoarelor procedee: procedeul uscat, în pat fluidizat, bazat pe reacția:

$$6\,HF + Al_2O_3 \xrightarrow{500—600^\circ C} 2AlF_3 + 3H_2O;$$

procedeul bazat pe hidroliza unei soluții de 18% H_2SiF_6 în prezența hidroxidului de aluminiu, la 100°C, conform reacției:

$$H_2SiF_6 + 2Al(OH)_3 — 2AlF_3 + SiO_2 + 4H_2O;$$

procedeul bazat pe amonoliza H_2SiF_6, în diferite variante. Se prezintă o comparație între procedeele de mai sus, arătîndu-se condițiile în care este recomandabilă aplicarea fiecărui procedeu în parte.

Grobelny, M. Przem. Chem., **53**, nr. 5, mai 1974, p. 260—266.

Influența compușilor fierului, cromului și aluminiului asupra gradului de suprasaturare în sistemul CaO-P_2O_5-H_2O. S-a cercetat desfășurarea procesului de neutralizare a acidului fosforic cu oxid de calciu în prezența compușilor aluminiului, a fierului trivalent și a cromului trivalent. Au fost trasate diagramele care redau influența ionilor Fe^{3+} și Cr^{3+} asupra gradului de suprasaturare a sistemului CaO-P_2O_5-H_2O la temperaturile de 25 și 75°C și a compușilor aluminiului, la temperatura de 25°C. S-a stabilit că frînarea reacției de neutralizare, precum și îngroșarea masei de reacție au loc în cazul prezenței compușilor de aluminiu la *p*H circa 2. Prezența compușilor Cr^{3+} nu are efecte dăunătoare asupra procesului.

Kozak, A. și Sarnowski, M., Przem. Chem., **53**, nr. 5. mai 1974, p. 298—300.

Contribuții la evaluarea activității depolarizante a piroluzitei. S-au cercetat proprietățile fizico-chimice ale unor sortimente comerciale de piroluzită sintetică electrochimică și a piroluzitei naturale, modificarea beta. S-au determinat următoarele caracteristici: activitatea de depolarizant; capacitatea de schimb ionic; potențialul de electrod, precum și variația acestor proprietăți la temperaturi pînă la 350°C.
Pe baza rezultatelor experimentale s-a stabilit că proprietățile piroluzitei depind în primul rînd de cantitatea de grupe hidroxid prezente la suprafața granulelor de MnO_2. Activitatea electrochimică a piroluzitei se poate determina prin titrare iodometrică în dimetilformamidă.

Hrabal, L. și, Kubistova, L., Chem. Prům., **24** (**49**), nr. 4, apr. 1974, p 195—197.

RADIOCHIMIE.

Determinarea capacității de schimb cationic față de sodiu a zeoliților de tip NaY cu ajutorul indicatorilor radioactivi. S-a utilizat metoda atomilor marcați pentru determinarea capacității de înlocuire a ionilor de sodiu prin ioni de neodim, în zeoliți de tip NaY.
Eficiența schimbului ionic s-a cercetat în funcție de temperatură de lucru, durata procesului, concentrația ionilor de neodim în soluție. În acest scop, zeolitul inițial s-a marcat cu sodiul radioactiv, ^{22}Na. Metoda s-a dovedit precisă.

Grzelewski, L. și Krawezyk, N., Przem. Chem., **53**, nr. 5, mai 1974, p. 290—292.

CHIMIE ORGANICĂ

Cloroacetaţii de sodiu. Se descrie modul de obţinere a următoarelor cloroacetaţi de sodiu $NaOCOCH_2Cl$; $NaOCOCHCl_2$. $2H_2O$; $NaOCOCHCl_2$; $NaCCOCCl_3$. $3H_2O$; $NaOCOCCl_3$. $2H_2O$; $NaOCOCCl_3$ $2CCl_3COOH$; $NaOCOCCl_3$.
Toţi compuşii arătaţi au fost obţinuţi în stare pură. S-au determinat formulele structurale ale noilor compusi şi caracteristicile acestora.

Pokorny, Y., Chem. Prum., **24** *(49)*, nr. 3. mart. 1974, p. 107—114.

Autoxidarea *n* — hexanolului. Identificarea şi proprietăţile odorante ale unor produse de autoxidare. A fost studiată autoxidarea *n*-hexanolului, trecînd un curent de aer, la 70°C, timp de 48 ore peste probe de aldehidă. În condiţiile experimentale, *n*-hexanolul suferă procese de oxidare, polimerizare şi degradare cu formare de produse din care unele posedă proprietăţi odorante. Un număr din acestea sînt similare celor produse în cereale stocate, cum este orezul, în care *n*-hexanolul se formează ca produs de oxidare a unor acizi graşi nesaturaţi.
Identificarea produselor de autoxidare a fost făcută prin metode de cromatografie de gaze şi de spectrometrie de masă. Se dau listele cu produsele identificate.

Palamand, S. R. şi Dieckmann, R. H., J. Agr. Food Chem., **22**, nr. 3, mai-iunie 1974, pag. 503—506.

Influenţa temperaturii asupra procesului de extracţie a fenolilor. S-a cercetat procesul de extracţie a fenolilor la temperaturi cuprinse între 10—60°C, folosind un mare număr de reactivi de extracţie. S-a stabilit că în cazul reactivilor de extracţie activi, valorile coeficienţilor de repartiţie ai fenolilor între faza organică şi faza apoasă, scad, iar în cazul reactivilor de extracţie inerţi, valorile coeficienţilor de repartiţie cresc. Au fost calculate caracteristicile termodinamice ale procesului de extracţie a fenolilor cu reactivii utilizaţi.

Korenman, I. I. şi Udalova, V. I. J. Fiz. Him., **58**, nr. 5 mai, 1974, p 1223—1226.

CHIMIE ANALITICĂ

***p*-Dimetilaminobenzaldehidă.** Se arată însemnătatea *p*-dimetilaminobenzaldehidei în chimia analitică şi preparativă, precum şi aplicarea reacţiei EM (Ehrlich-Müller), introdusă de autor în cercetările sale. Reactivul EM este un amestec de soluţie 5% *p*-dimetilaminobenzaldehidă în acid acetic şi de soluţie 10% acid fosforic în acid acetic
Sînt indicate uleiurile eterice şi compuşii unitari care nu dau reacţii EM semnificative şi cei care dau aceste reacţii mai mult sau mai puţin pozitive

Müller, A., Seifen - Öle-Fette-Wachse, **100**, nr. 12, iun. 1974, p. 289—292.

DIVERSE

Microcapsularea de substanţe aromate, substanţe odorante, substanţe active şi uleiuri. Microcapsularea Eurand-NCR poate fi considerată o microtehnică de ambalare care permite depunerea unor straturi subţiri, polimere, pe mici particule solide, picături de lichide sau pe particule disperse Tehnologia găseşte aplicaţii în cele mai variate domenii, ca: produse farmaceutice, alimente, substanţe aromate şi odorante, produse chimice pentru industrie şi agricultură, rășini cleiuri, produse veterinare etc
Procedeul constă din trei etape, care se efectuează în condiţii diferite de la caz la caz. După descrierea lui sînt arătate pe larg aplicaţiile în industria alimentară (la substanţe aromate, uleiuri comestibile, prafuri de copt), la produse cosmetice şi agenţi de spălare.

Veronese, J., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **100**, nr. 12, iun. 1974, p. 281—283 şi 293—294.

Deshidratarea nămolurilor de decantare. Pentru deshidratarea nămolurilor de decantare stau la dispoziţie numeroase procedee.
În lucrare se prezintă principial, aspectele importante la dezvoltarea deshidratării nămolurilor de decantare, cu discutarea punctelor de vedere pentru îngroşare, filtrare, presare şi centrifugare, cum şi a posibilităţilor de optimizare a instalaţiilor de deshidratare. Se arată necesitatea condiţionării nămolurilor prin diferite tratamente (termice sau adaosuri de var, săruri de fier sau aluminiu, polielectroli şi cenuşă) pentru a mări eficienţa la filtrare şi centrifugare. În acest sens, deshidratarea trebuie considerată ca o parte din tratarea apelor reziduale şi a nămolurilor.

Thomas, G., Chem. Ing. Tech., **46**, nr. 11, iun. 1974, p. 471—476

Probleme de determinare a urmelor de gaze la supravegherea aerului atmosferic şi gazelor reziduale în instalaţii chimice industriale. Condiţionată de protecţia mediului înconjurător şi legile în vigoare, supravegherea urmelor de gaze toxice în gaze reziduale şi atmosferă are o importanţă crescîndă. Dificultăţi prezintă atît tehnica luării probelor, cît şi însăşi tehnica determinărilor.
După ce se dă o privire de ansamblu asupra tehnicilor de luare a probelor şi de determinare a urmelor de gaze, sînt discutate pe baza problemelor concrete care se ivesc, precum şi soluţionarea lor în următoarele cazuri: determinarea hidrocarburilor clorurate ca exemplu de supraveghere a aerului atmosferic, determinarea clorului ca exemplu de supraveghere de emisie, determinarea fosgenului ca exemplu de supraveghere a aerului atmosferic şi emisiei.
Sînt indicate, în final, punctele de vedere esenţiale la planificarea şi întreţinerea unor instalaţii de determinare a urmelor de gaze.

Melzer, W., Chem. Ing. Tech., **46**, nr. 11, iun. 1974, p. 461—466.

RECENZIE

JACOB J. BIKERMAN, *Foams (Spume)*, Springer — Verlag, Berlin — Heidelberg — New York, 1973, 337 p., 79 figuri, 17 tabele.

Lucrarea este cea de-a 10-a monografie din seria internațională dedicată fizicii aplicate și ingineriei și aparține unui autor consacrat în domeniul chimiei coloidale și al ingineriei chimice. Pînă în momentul apariției sale, timp de aproape 20 de ani, singura lucrare în limba engleză care trata în mod detaliat spumele lichide aparținea unui grup de autori printre care și cel de față. Apariția acestei cărți era impusă, deci, de progresele făcute de știință și tehnică în acest domeniu. Trebuie subliniat însă faptul că nu este o nouă ediție și nici o ediție revăzută a vechii cărți, ea fiind o lucrare de sine stătătoare prin structură și conținut.

Cartea se ocupă de spumele lichide, care sînt sisteme disperse de gaze în lichide. Spumele solide, sisteme disperse de gaze în solide, care în ultima vreme au o importanță comercială și practică tot mai mare, fiind suficient să amintim în aces sens spumele de cauciuc, sau pe cele poliuretanice, precum și aplicațiile spumelor în lupta contra incendiilor și în flotație, nefiind tratate în această lucrare. Autorul a căutat să acopere cît mai complet posibil domeniul aplicațiilor practice, precum și mijloacele de distrugere ale spumelor lichide. Lucrarea conține atît date mai vechi, cît și pe cele mai recente din literatura de specialitate, scoțînd în mod critic în evidență deficiențele unor metode experimentale, sau ale unor ipoteze de lucru și arătînd căile de îmbunătățire a acestor tehnici și teorii.

Cartea cuprinde un număr de 13 capitole, constituite din mai multe subcapitole, fiecare capitol încheindu-se cu indicații bibliografice. De asemenea, în final, ea conține un index pe autori și unul pe subiecte.

În capitolul 1 sînt trecute în revistă aspectele generale legate de spume: definiții, emulsii gazoase, forma filmelor gazoase, factorii ce afectează stabilitatea filmului și efectul Marangoni. Capitolul 2 se ocupă îndeosebi cu obținerea spumelor, acestea fiind preparate fie prin metoda dispersării, fie prin metoda condensării sau aglomerării. Sînt parcurse atît aspectele teoretice, cît și cele practice legate de prepararea spumelor prin metodele amintite, iar în final sînt abordate problemele de structura spumelor. În capitolul (3) sînt expuse metodele pneumatice și dinamice de investigare a stabilității spumelor. Capitolul 4 tratează rezultatele obținute în cadrul determinărilor de spumare, arătîndu-se că spre deosebire de alte metode fizico-chimice, cum ar fi tensiunea superficială, viscozimetria, conductometria, care conduc la valori apropiate cînd se lucrează pe căi diferite însă în condiții standard, în cazul spumării se obțin rezultate diferite în funcție de metoda aplicată. De aceea, o sistematizare a datelor existente în literatură este destul de anevoioasă, meritul autorului fiind cu atît mai mare, cu cît el a reușit o sistematizare riguroasă a materialului în funcție de natura chimică a componenților. Astfel, un subcapitol este afectat sistemelor cu putere redusă de spumare cum ar fi lichidele pure, soluțiile sărurilor anorganice, alcoolii, fenolii și acizii grași. Alt subcapitol se ocupă de soluțiile cu putere mare de spumare cum sînt soluțiile de săpun, acelea care conțin alchilsulfați, sulfonați, aducți ai oxidului de etilenă, tenside cationice, saponine, proteine și diferite extracte de natură animală și vegetală. Ultimul subcapitol este dedicat spumelor produse de substanțele capabile să formeze straturi de adsorbție monomoleculare la interfața gaz-lichid, precum și substanțelor organice despre care se credea că nu au capacitate de spumare, cum ar fi, de exemplu, hidrocarburile sau soluțiile substanțelor tensioactive în solvenți neapoși. Tot aici, autorul se oprește asupra spumelor obținute cu o altă fază gazoasă decît aerul și, în final, tratează influența temperaturii asupra spumelor. În capitolul 5 sînt expuse succint spumele trifazice, adică acelea care conțin pe lîngă cele două faze principale și particule fine de solid suspendate. Principala aplicație practică a acestor sisteme o constituie procesul de flotație al minereurilor însă, după cum am menționat la început, autorul nu dezvoltă pe larg acest capitol. Capitolul următor (6) se ocupă cu fenomenul de drenaj al spumelor și cuprinde metodele de determinare, viteza de drenaj, ecuațiile de lucru, mecanismul drenării, precum și dependența acestui fenomen de viscozitate și temperatură. Urmează apoi un număr de trei capitole (7—9) în care sînt tratate pe rînd proprietățile mecanice, optice și electrice ale spumelor, pentru ca în capitolul 10 să fie abordate teoriile stabilității spumelor. În finalul cărții trei capitole (11—13) sînt dedicate folosirii spumelor în natură și industrie, proceselor de separare prin spumare și altor aplicații practice.

Cartea poate fi folosită de studenții secțiilor de chimie-fizică pentru completarea notelor de curs, de cercetători și ingineri care lucrează în cele mai diferite domenii de activitate cum ar fi: industria celulozei și hîrtiei, a maselor plastice și cauciucului, industria alimentară, farmaceutică și cea a petrolului. De asemenea, ea se adresează tuturor celor interesați în problemele purificării apelor reziduale, sau ale recuperării compușilor radioactivi.

GEORGETA POPESCU

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării D.G.P. Tc. nr. 137/6784/1974

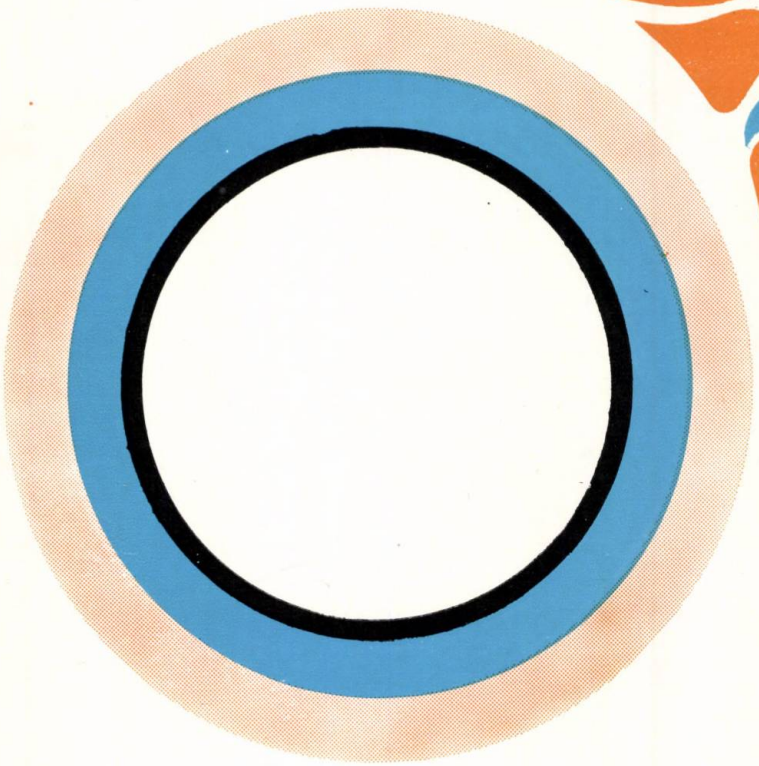
Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 4 4304

Realizează prin

întreprinderile

de specialitate



CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI

București — România
Bd. Ion Șulea nr. 309 Sector 4
Telefon: 43.35.50 Telex: 011.448

COLOROM — Codlea și SINTOFARM — București

Coloranți acizi, coloranți cromatabili, coloranți cationici pentru fibre poliacrilonitrilice, coloranți cationici, coloranți direcți, coloranți reactivi, coloranți de sulf, coloranți de cadă, azonaftoli, pigmenți organici, coloranți de semilînă, induline, nigrosine, coloranți anionici pentru piele și blănuri etc.

SINTEZA — Oradea

Pigmenți anorganici pentru industria de lacuri și vopsele, mase plastice și cerneluri poligrafice
Insecticide organo-fosforice pentru combaterea dăunătorilor din agricultură
Lacuri și vopsele
Produse chimice pentru industria farmaceutică

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

INTREPRINDEREA CHIMICĂ DUDEȘTI

Produce:

◇ Apă oxigenată 35% de înaltă puritate

◇ Peroxid de lauroil 98%

◇ Peroxid de nonanoil 75% în ulei alb

◇ Peroxid de benzoil 75% cu 25% apă

◇ Peroxid de ciclohexanonă 95%

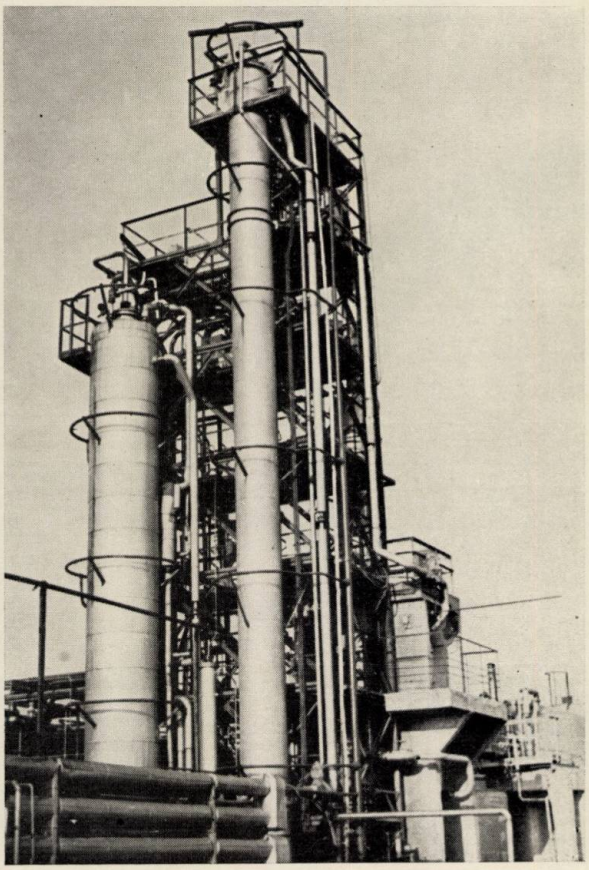
◇ Peroxid de ciclohexanonă (soluție în acetat de butil)

◇ Peroxid de ciclohexanonă (soluție în trietil fosfat)

◇ Peroxid de di-*t*-butil 97%

◇ Perbenzoat de *t*-butil 95%

◇ Peroxid de uree



Daction CS (cationit puternic acid)

Daction AT4 (anionit puternic bazic)

◇ Acid fluorhidric tehnic 38—40%

◇ Acid fluorhidric p.a. 38—40%

◇ Acid fluorhidric pentru uz electronic (de înaltă puritate) 48—50%

◇ Lifrom (lichid de frînă pentru autovehicule)

◇ Lifrom super

◇ Antigel (lichid de răcire pentru autovehicule avînd punctul de congelare la —40°C)

◇ Solvid (etil celosolv — solvent în industria lacurilor și vopselelor)

ÎNTREPRINDEREA CHIMICĂ DUDEȘTI

Bd. Ion Șulea 246 — Sector IV
București

Telefon: 43.10.09 — Telex 011—448

Intreprinderea de antibiotice Iași

INTREPRINDEREA DE ANTIBIOTICE IAȘI realizează o gamă variată de produse, printre care: antibiotice de biosinteză și produse de semisinteză, vitamine, hormoni, unguente și supozitoare, biostimulatori pentru uz veterinar, L — lizină HCl furajeră.

Tehnologiile moderne de fabricație, utilajele și instalațiile complexe pe care le posedă și personalul de înaltă calificare, permit fabricarea unor produse corespunzătoare normelor internaționale de calitate.

Calitatea medicamentelor obținute este riguros controlată prin efectuarea tuturor analizelor necesare determinării purității, toxicității, conținutului în substanțe active, al stabilității lor în timp.

Produsele realizate sînt apreciate în străinătate fiind exportate în peste 30 țări din Europa, America de Sud, Asia etc.

Dintre ultimele produse pentru export Intreprinderea de antibiotice Iași realizează o gamă de extracte vegetale și substanțe active pure din plante, ca:

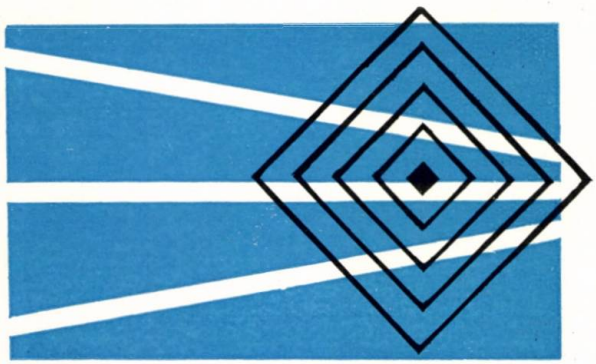
VALUTENS (extract total din Vinca Minor) cu acțiune hipotensivă pronunțată și prelungită.

LANATOZID C — indicat în tratamentul insuficienței cardiace.

DESACETILLANATOZID C — cardiotonic ce asigură o toleranță perfectă și securitate în utilizare ce permite folosirea lui și în pediatrie.

ACETILDIGITOXINĂ — cardiotonic utilizat în insuficiența cardiacă.

La acestea se mai adaugă Lanatozid A și acidul lisergic produse intermediare pentru fabricarea acetildigitoxinei, metilergometrinei, metherginului și metisergidului.



cuaric

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE
CENTRALA DE UTILAJE, AUTOMATIZARE ȘI REPARAȚII ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

BUCUREȘTI Șos. Vitan Nr. 112

Centrala de Utilaje, Automatizare și Reparații pentru Industria Chimică produce prin Întreprinderea de Protecție Anticorosivă și Utilaje Speciale — București, o gamă complexă de chituri, mortare, mase de șpaclu rezistente la diverse medii corosive, utilizate pentru protecția rezervoarelor din beton, rezervoarelor metalice, cuve, canivouri etc. și pentru executarea pardoselilor antiacide continue.

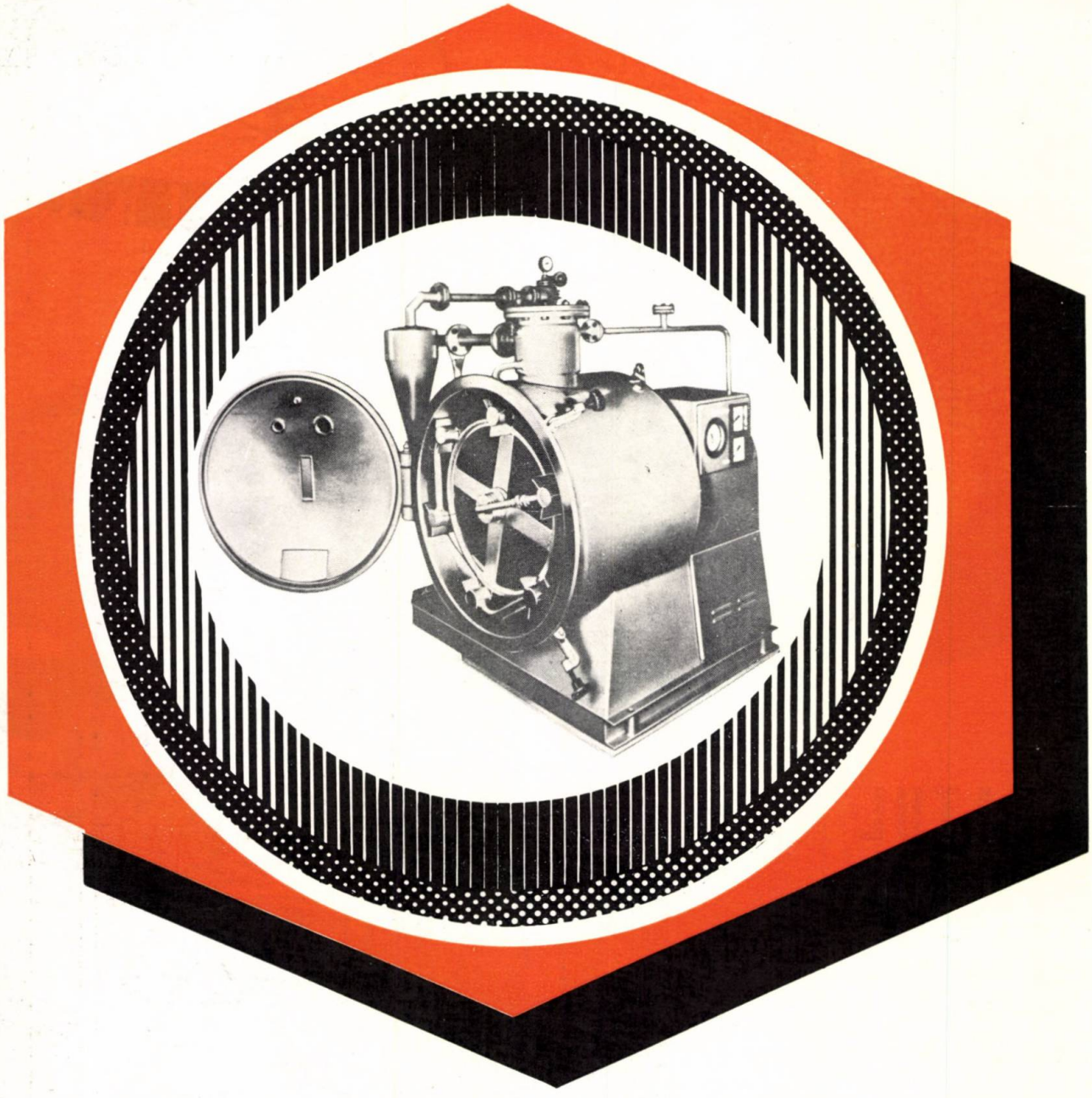
A. CHITURI ANORGANICE rezistente la temperaturi ridicate și medii acide concentrate oxidante și neoxidante.		ARNOLEX TK 101 ARNOLEX TK 102 ARNOLEX TK 103 ARNOLEX TN 301 ARNOLEX TN 302 ARNOLEX TN 303
B. CHITURI ORGANICE rezistente la medii acide, alcaline, neutre, neoxidante și la produse petroliere.	1. Chituri cu rășini fenolice	CARBADEZ A0 CARBADEZ A1 CARBADEZ A3 SILADEZ
	2. Chituri cu rășini epoxidice	EPODUR C EPODUR C—T EPODUR AL EPODUR VM-S EPODUR VM-C EPODUR VM-A EPODUR A-Tj EPODUR A-Tj-S EPODUR VMV EPODUR FAF DUROCHIT C DUROCHIT F DUROCHIT A REBONIT
	3. Chituri cu rășini epoxidice modificate	REXIDUR R REXIDUR R-T REXIDUR R-Tj REXIDUR P
	4. Chituri cu furfurilidenacetonă	ORAMIN N ORAMIN R
C. AMORSE — materiale peliculogene folosite ca strat de amorsă pentru realizarea diferitelor structuri de protecție anticorosivă	5. Chituri cu rășini poliesterice nesaturate	SILUREX AM SILUREX NM
		EPODUR SA1 EPODUR SA2 EPODUR VP — 100 EPODUR VSA REXIDUR SA_1 REXIDUR SA_2 SILUREX SA

REBONEX

OMBINATUL
ETROCHIMIC
IEȘTI

alorificînd superior unele uleiuri din industria petrolieră și cocso-chimică, roduce negru de fum de înaltă abraziune de tip HAF și ISAF — cunoscuta apreciata marcă REBONEX — utilizat cu succes în industria anvelopelor.
Detalii și mostre se obțin la:

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII
ȘI PETROCHIMIE
PLOIEȘTI — ROMÂNIA



Pentru o tehnică perfectă a vidului

În acest scop ne concentrăm eforturile de mai multe decenii, în elaborarea programului nostru de cercetare și de dezvoltare. Livrăm echipamente cu un înalt grad de tehnicitate, instalații de vid sau agregate separate pentru toate domeniile tehnologiei de laborator sau de producție industrială.

Pe plan mondial s-au impus în special instalațiile noastre de uscare în vid cu cilindrii, instalațiile cu palete sau cu tambur rotativ, dulapurile de uscare în vid și . . .

Dacă doriți ca instalațiile dumneavoastră de vid să prezinte un înalt nivel de perfecțiune tehnică și o eficiență economică maximă găsiți în noi un partener ideal, cereți informații detaliate.

VEB
Vakuumtechnik
Sangerhausen

Vă rugăm să ne vizitați la
Tîrgul Internațional București
T I B '74
13—22 octombrie 1974 Piața Scînteii
pavilion T

Exporteur:
INVEST EXPORT
Volkseigener Außenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen Republik
DDR - 108 Berlin, Johannes-Dieckmann-Str. 7/9

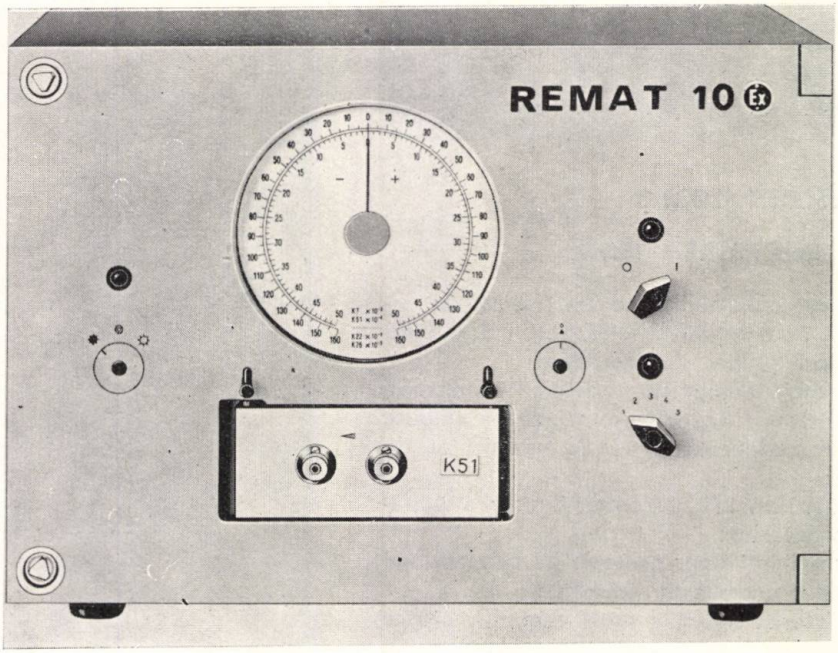
PUBLICOM

Mai precis și mai repede prin REMAT 10

Dacă am pus la punct un Refractometru diferențial în flux continuu, la care se pot folosi față de predecesorul său 2 cuvete în plus, aceasta înseamnă:

— creșterea la 4 domenii de măsurare
— mai bună adaptabilitate la probe
— precizie de măsurare mai înaltă
— raționalizare prin comandă și reglare automată în procesele de producție din întreprinderile chimice și farmaceutice cît și în industria textilă și alimentară.

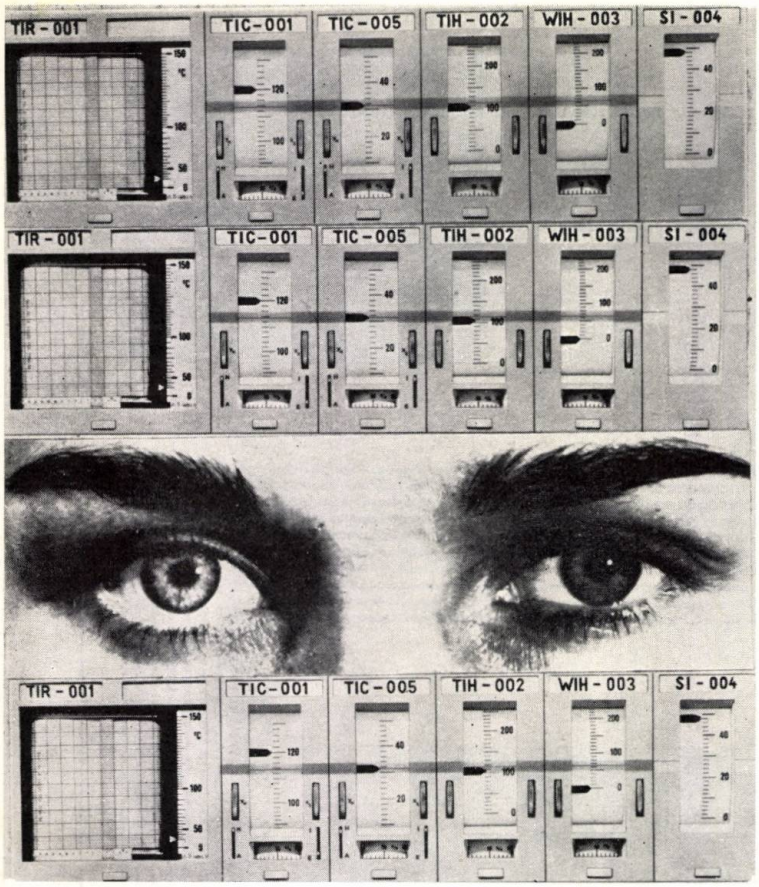
CARL ZEISS JENA



VEB Carl Zeiss JENA · DDR

Deutsche Demokratische Republik

PUBLICOM



Un sistem mare pe o suprafață mică

Cu seria ursacord-Nulltrend am realizat un sistem mare pe o suprafață mică pentru a vă oferi o mai bună privire de ansamblu.
O construcție compactă și sistemul Nulltrend al dispozitivelor îndeplinesc condițiile impuse astăzi de stațiile moderne de control și de comandă:
— informare rapidă și completă asupra desfășurării proceselor:
— evitarea lipsei unor semnale de excitare sau a volumului necesar de informații
— îndepărtarea sigură a unor regimuri critice în desfășurarea proceselor, operatorul avînd posibilitatea să recunoască orice deranjament.
Folosiți dispozitivele din seria ursacord-Nulltrend și veți îmbunătăți conlucrarea dintre om și mașină.
Rugăm cereți prospecte
Seria ursacord-Nulltrend
un sistem mare pe o suprafață mică

DDR-AUTOMATISIERUNGSGERÄTE

VEB
MESSGERÄTEWERK
ERICH WEINERT
MAGDEBURG
BETRIEB DES VEB KOMBINAT MESS-UND REGELUNGSTECHNIK

Elektrotechnik
EXPORT-IMPORT
VOLKSEIGENER AUSSENHANDELSBETRIEB DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK
DDR 102 BERLIN ALEXANDERPLATZ
HAUS DER ELEKTROINDUSTRIE

Informații suplimentare prin:
Biroul tehnico-comercial pentru industria electrică
Secția politico-comercială
Ambasada R.D.G. din R.S.R
Calea Dorobanților 14 ✧ BUCUREȘTI

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE
ROUMAINE
DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco, Bucarest—Roumanie
Téléphone : 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr. : PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

✧ *Moderne*

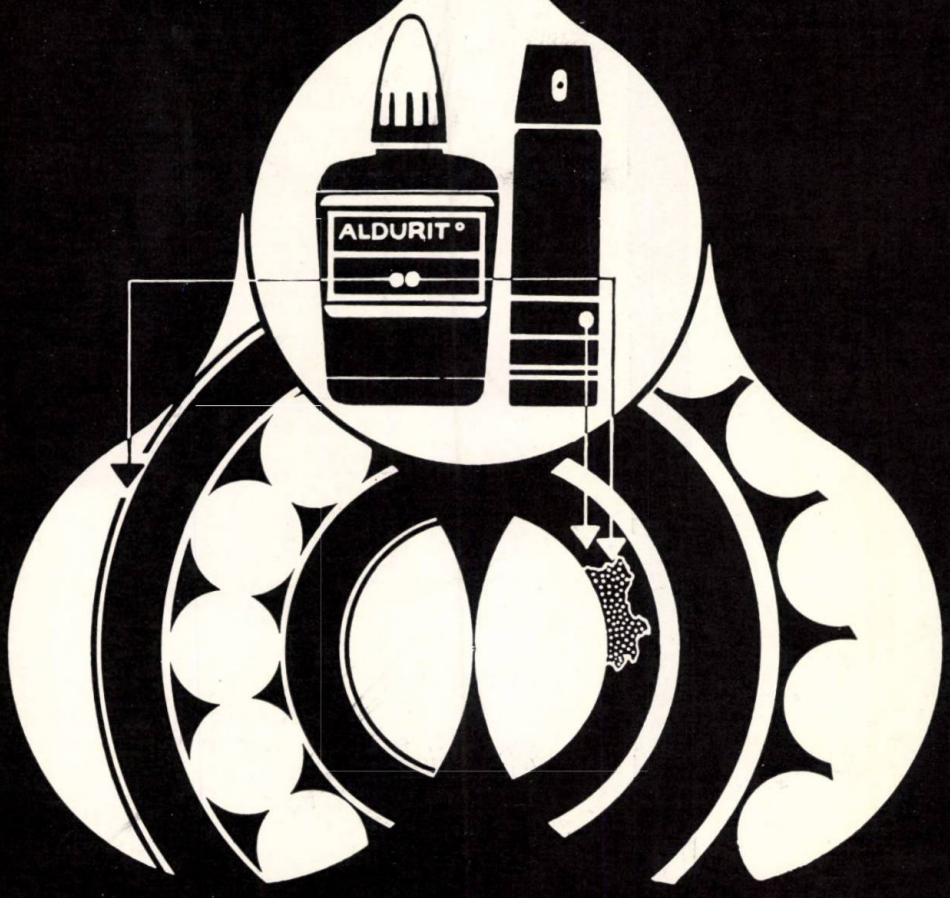
✧ *Frappante*

✧ *Efficiente*

adresée au marché roumain en pleine évolution

O NOUĂ CALE PENTRU
REDUCEREA CHELTUIELILOR

ALDURIT®



CE REPREZINTĂ ALDURIT®?

Un nou tip de chit monocomponent lichid pe bază de rășini sintetice cu multiple posibilități de aplicare în construcția de mașini și în lucrări de reparație. După aplicarea acestui chit între două metale are loc priza și prezintă

Gama largă de vîscozitate, între 15—15 000 cP, permite completarea jocurilor de la 0,05 la 0,35 mm și prezintă o rezistivitate de la 50—150 kgf/cm², în intervalul de temperatură de la —50 la +150°C. La nevoie piesele pot fi readuse în stare inițială prin încălzire la 180°C sau prin aplicarea unei forțe superioare limitei de rezistivitate a chitului.

CUM ȘI CÎND SE FOLOSEȘTE ALDURIT®?

În contact cu fierul și cuprul Aldurit® face de la sine priză. În combinație cu activatorii speciali, care se livrează împreună cu Aldurit®, polimerizarea se produce și pe alte metale ca și pe o serie de materiale plastice. Activatorii reduc de asemenea și durata de polimerizare la cîteva minute. Pentru diferite domenii de aplicare au fost realizate patru tipuri de Aldurit®.

Tip N — pentru fixarea lagărelor pe axe, etanșarea dispozitivelor hidraulice și pneumatice. Se elimină prin aceasta necesitatea unei respectări riguroase a toleranțelor dimensionale.

Tip S — pentru fixarea și asigurarea pieselor expuse oscilațiilor.

Aldurit® înclocuiește alte metode de asigurare prea costisitoare.

Tip V și W — pentru asigurarea de îmbinări cu filet, tub sau flanș, pentru etanșarea de blocuri de motoare etc.

ALDURIT® + PULBERE METALICĂ

O nouă posibilitate de aplicare se realizează printr-o combinație de Aldurit® și diferite pulberi metalice. Un amestec de Aldurit® și metal poate fi folosit în mod avantajos și sigur pentru corectarea pieselor matrițate sau prelucrate greșit, ca și pentru repararea economică a unor piese defecte. La cerere pot fi livrate pulberi metalice împreună cu Aldurit®. O documentare cuprinzătoare în legătură cu aplicarea de Aldurit® vă stă la dispoziție.

Unicul exportator

CHEMAPOL

CHEMAPOL AG
Kodansca 46
100 10 Praha 10
R.S. Cehoslovacă

Telefon 715
Telex 122021

EOW

0401.14 (04211)
Corpuri de iluminat suspendate, capsulate, rezistente la presiune (cu stabilizator)
125 W — lămpi de mercur de înaltă presiune
200 W — incandescență

Exportator:

HEIM ELECTRIC

Export-Import
Volkseigener Aussenhandelsbetrieb
Republica Democrată Germană
102 Berlin, Alexanderplatz 6

Programul de livrare EOW cuprinde:

Corpuri de iluminat cu tub fluorescent (antiexplozive)
Corpuri de iluminat cu incandescență (antiexplozive)
Lămpi de mercur de înaltă presiune (antiexplozive)
Întrerupătoare (antiexplozive)
Conectoare (antiexplozive)
Doze de derivație și accesorii (antiexplozive)

Importator:

ICE Romchim, București
ICE Electronum, București

EX

PUBLICOM

DE INGRASAMINTE CHIMICE

TURNU MAGURELE

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

UREE GRANULATĂ

- Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

ACID SULFURIC TEHNIC CU CONCENTRAȚIA 95,5—98,5%

TREI TIPURI DE ÎNGRĂȘĂMINTE COMPUSE GRANULATE:

I: 16—48—0 (16% N; 48% P_2O_5; 0% K_2O)
II: 23—23—0 (23% N; 23% P_2O_5; 0% K_2O)
III: 13—26—13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

CENTRALA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE — CRAIOVA

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE CRAIOVA

COMBINATUL CHIMIC—CRAIOVA

Produce și livrează:

I. PRODUSE ANORGANICE

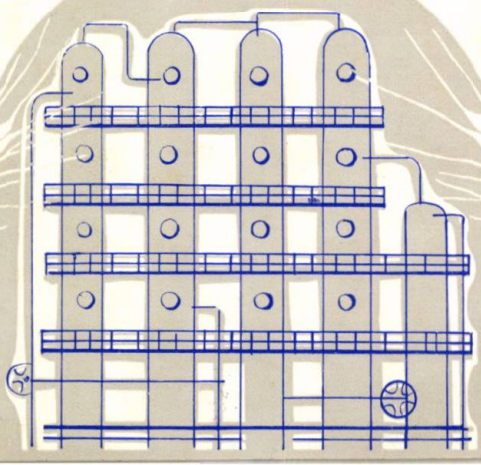
- oxigen tehnic
- oxigen lichid
- azot comprimat
- azot lichid
- bioxid de carbon lichid
- amoniac tehnic
- azotat de amoniu
- uree îngrășământ
- uree furajeră
- uree tehnică
- nitrocalcar
- îngrășăminte foliare cu conținut de microelemente
- îngrășăminte lichide complexe pentru culturi intensive

II. PRODUSE ORGANICE

- acetaldehidă
- paraacetaldehidă
- acid acetic
- butanol
- metiletilpiridină
- acid nicotinic zootehnic
- acid nicotinic farmaceutic
- acid izonicotinic
- alfa-picolină
- acetat de butil
- acetat de metil
- acetat de vinil monomer
- alcool polivinilic soluție N. 65—98
- poliacetat de vinil: sortimente plastifiate și neplastifiate

III. CATALIZATORI

- pentru conversia gazului metan
- pentru conversia oxidului de carbon
- pentru sinteza amoniacului pentru desulfurarea gazului metan
- pentru oxidarea bioxidului de sulf
- pentru hidrogenarea croton-aldehidei
- pentru sinteza acetatului de vinil
- pentru hidrofinarea produselor petroliere
- pentru hidrodesulfurarea distilatelor petroliere
- pentru oxidarea etilenei

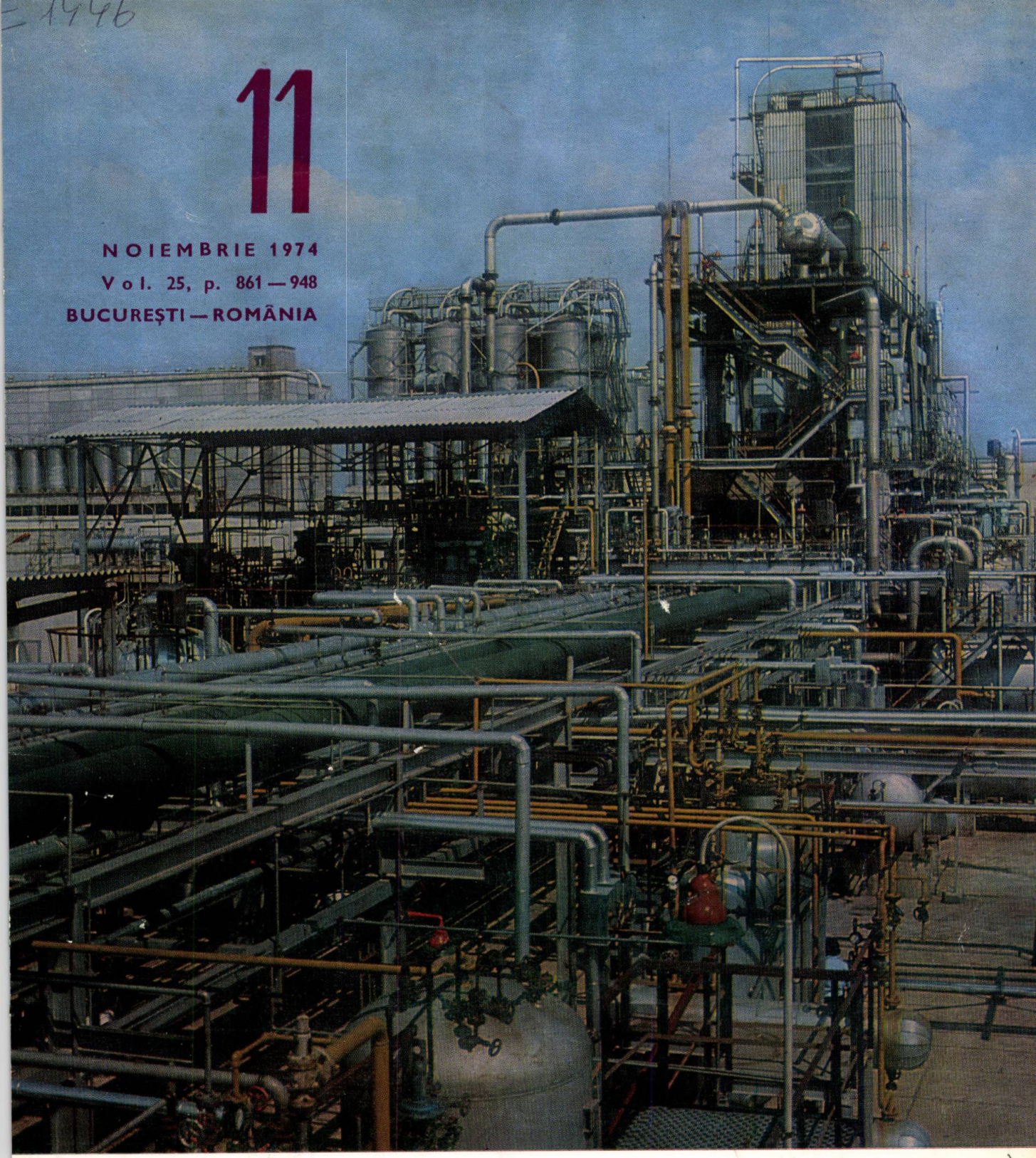


11

NOIEMBRIE 1974

Vol. 25, p. 861—948

BUCUREȘTI — ROMÂNIA



REVISTA DE CHIMIE

EDITATĂ DE
INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Aslavital

Produs original

Prof. Dr. A. Aslan

Aslavital

Aslavital®

fiole și drajeuri

Agent terapeutic indicat în profilaxia și tratamentul cazurilor de îmbătrînire cu predominență cerebrală și cardio-vasculară.

Exportator

IMECO

Întreprindere de comerț exterior
București — România
Str. Pitar Moș nr. 6
Telefon: 12.01.72 — Telex: 011.182
011.644

Nr. 11
NOIEMBRIE
VOL. 25
1 9 7 4

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

* * * 861—867 Conferința națională a cercetării științifice și proiectării
Cuvîntul tovarășei Acad. Dr. Ing. ELENA CEAUȘESCU
Cuvîntul tovarășului ministru MIHAIL FLORESCU

S. IACOBESCU-CILIANU, D. BELU, M. LĂZĂRESCU, G. NEUBAUER, C. ILIE și A. CIUCEANU 869—871 Contribuții originale în sinteza tranchilizantelor din clasa 1,4-benzodiazepinei

F. URSEANU, C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ, L. FLORU și V. ZDRENȚU 873—875 Coloranți antrachinonici noi de dispersie pentru fibre poliesterice

R. DOBRE și I. DRIMUȘ 876—881 Săruri ale ciclohexilaminei. I. Borați și fosfați

GH. TUDORACHE, M. FLOAREA și E. SUFANĂ 883—885 Cationiți anorganici pe bază de fosfor și metale tetravalente

P. VASILESCU și O. FLOAREA 886—888 Program de calcul al temperaturilor și randamentelor de conversie pentru un sistem de reactoare în serie

I. SOLACOLU, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC și I. ONACA 889—895 Studiul corelației dintre parametrii de realizare, structura, parametrii de funcționare și performanțele unor electrozi de gaz din nichel

M. CONSTANTINESCU și I. A. ATANASIU 896—900 Dizolvarea anodică a nichelului în curent ondulat. II. Influența parametrilor curentului alternativ suprapus

R. C. ZEANA și AL. ZEANA 901—905 Cercetări privind comportarea lindanului în procesul de epurare biologică cu nămol activ

E. ROMAN 906—907 Influența impurităților asupra coroziunii unor metale și aliaje în fenol

V. COJOCARU 908—912 Inhibitori folosiți pentru combaterea coroziunii în cursul operației de dezincrustare pe cale chimică a unor oțeluri

CHIMIE ANALITICĂ

A. RUȘI 913—916 Obținerea ^{59}Fe de puritate radiochimică

J. FAZAKAS, A. GERMAN, G. BAIULESCU și C. MULLINS 917—921 Determinarea microelementelor din apele minerale carbogazoase prin spectrofotometrie de absorbție și emisie atomică. II. Determinarea Cu și Cr prin spectrofotometria de absorbție atomică fără flacără

I. PARALESCU și V. V. COȘOFREȚ 923—925 Determinarea spectrofotometrică a borului cu unii coloranți organici bazici

C. FULEA, C. CONTA și S. MOLDOVEANU 926—927 Determinarea potențiometrică a Ag (I) din băile de fixare fotografică

E. BALTĂ, P. BALTĂ și V. PLEȘU 928—932 Metoda termometrică aplicată la dozarea H_3BO_3 și B_2O_3

GH. MIHĂILESCU, F. DAN, V. GAVRILĂ și M. BĂLEANU 932—933 O metodă simplă de dozare cantitativă a inhibitorului de tripsină și kallikreină (katein)

ADAM BAZAN 934—936 Industria petrochimică și a rafinăriilor în cei 30 de ani ai R. P. Polone

CRONICĂ
882, 912, 922

PROGRESE ÎN CHIMIE
937

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
940

DOCUMENTARE
945

RECENZII
881, 888, 936

BREVETE
872, 905, 907, 921, 927

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE „NAVODARI"

PENTRU INDUSTRIE

- *Acid sulfuric tehnic*
- *Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)*
- *Acid sulfuric reactiv*
- *Nămol selenios*
- *Cenuși de pirită cu 52% Fe*
- *Acid fluosilicic*
- *Criolită*
- *Fluorură de aluminiu tehnică*
- *Utilaj chimic*

CIch
NAVODARI

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat: Calitatea I 45% P_2O_5 • Calitatea II 40% P_2O_5 • Calitatea III 38% P_2O_5

Superfosfat simplu pulbere: 18 — 20% P_2O_5 • Superfosfat simplu granulat 18 — 20% P_2O_5

Centrala industrială de îngrășăminte chimice—Craiova

CONTENTS

* * *

National Conference of Scientific Research and Projection.

Speach of Acad. Dr. Eng. ELENA CEAUŞESCU.

Speach of minister MIHAIL FLORESCU **861**

S. IACOVESCU-CILIANU, D. BELU, M. M. LĂZĂRESCU, G. NEUBAUER, C. ILIE, A. CIUCEANU

Original Contributions to the Synthesis of 1,4-Benzo-Diazepine Class Tranquillizers **869**

F. URSEANU, C. TĂRĂBĂŞANU-MIHAILA, L. FLORU, V. ZDRENŢU

New Antraquinone Dispersion Dyes for Polyester Fibres **873**

R. DOBRE, I. DRIMUS

Cyclohexylamine Salts. I. Borates and phosphates **876**

GH. TUDORACHE, M. FLOAREA, E. SUFANA

Inorganic Cathionits from Phosphorus and Tetravalent Metals **883**

P. VASILESCU, O. FLOAREA

Temperature and Conversion Yield Computing Programme for Serially Connected Reactor Systems **886**

I. SOLACOLU, M. MAVRODIN—TARABIC, I. ONACA

Correlation of the Manufacturing Parameters, the Structure, the Operation Parameters and the Performances of some Gas-Nickel Electrodes **889**

M. CONSTANTINESCU, I. A. ATANASIU

Anode Dissolution of Ni in Undulatory Current II. Effects of the Superposed Alternating Current **896**

R. C. ZEANA, AL. ZEANA

The Behaviour of Lindan in the Activated Sludge Bological Treatment..... **901**

E. ROMAN

Influence of the Impurities on the Corrosion of Some Metals and Alloys in Phenol-medium **906**

V. COJOCARU

Corrosion Inhibitors for Chemical Descaling of some Types of Steel..... **908**

ANALYTICAL CHEMISTRY

A. RUŞI

The preparation of high purity radiochemical ^{59}Fe **913**

J. FAZAKAS, A. GERMAN, G. BAIULESCU, C. MULLINS

Absorbtion and Emission Atomic Spectrophotometrie of Microelements in Carbo-Gaseous Water. II..... **917**

I. PARALESCU, V. V. COSOFRET

Spectrophotometric Determination of the Boron with Basic Organic Dyes **923**

C. FULEA, C. CONTA, S. MOLDOVEANU

Potentiometric Determination of Ag (I) in Fixing Bathes **926**

E. BALTA, P. BALTA, V. PLESU

The Thermometric Method in Application to the H^5BO^5 and B^5O^5 Test..... **928**

GH. MIHĂILESCU, F. DAN, V. GAVRILĂ, M. BĂLEANU

Simplified Method of Quantitative Testing of the Trypsine and Kallikreine (Katheine) Inhibitors **932**

ADAM BAZAN

The Petrochemical and Refining Industries within the 30 years of the Polish People's Republic **934**

S. Iacobescu-Cilianu, D. Belu, M. Lăzărescu, G. Neubauer, C. Ilie A. Ciuceanu: **Original Contributions to the Synthesis of 1,4-Benzo-Diazepine Class Tranquillizers.**

The paper deals with new synthesis methods for three compounds of the 1,4-benzo-diazepine class: 7-chloro-2-methyl-amino-5-phenyl-3H-1,4-benzo-diazepine-4-N-oxydul (Chlorediazepixidul), 7-chloro-1-methil-5-phenyl-3H-1,4-benzodiazepin-2 (1H)-one (Diazepam) and 7-chloro-1,3-dihydro-3-hydroxy-5-phenyl-2H-1,4 benzodiazepine-2-one (Oxazepam), drugs of an important psychotrope activity. The synthesis of these compounds pass through a common schema based on the same intermediary key-product: 2-amino-5-chlorbenzophenone, obtained through condensation of p-nitrochlorbenzen and phenyl-acetonitrile into 3-phenyl-5-chlorantranyl and reduction at a total yield of 85% (related to p-nitro-chlorbenzen (against 41% reported in the litterature). The studies carried out resulted in original synthesis methods, simplified technologies and yield values superior to those mentioned by other authors.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 869
D.C. 615.781

F. Urseanu, C. Tărăbăşeanu-Mihăilă, L. Floru, V. Zdrenţu: **New Dispersion Anthraquinone Dyes for Polyester Fibres.**

The paper deals with methods of yielding new dispersion dyes derivates of the 1-amino-4-(4'-β-hydroxy-ethyl-phenyl-sulphonyl)-phenyl-amino-anthraquinone, obtained from accessible raw materials such as 1-amino-4-bromo-anthraquinone-2-sulphonic acid and 4-amino-1-β-hydroxy-ethyl-phenylsulphone, through condensation and substitution of de sulphonic group of the intermediary formed 1-amino-4-(4'-β-hydroxy-ethyl-sulphonil) phenyl-amino-anthraquinone-2-sulphonic acid by different alcohol rests (methanol ethanol, monoethanol-amine). Recipes, spectral and tinctorial data of the synthetised dyes are given.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 873
D.C. 668.8:677.494.674

P. Vasilescu, O. Floarea: **Temperature and Conversion Yield Computing Programme for Series Connected Reactor Systems.**

Basing on a kinetic model, there had been worked out a temperature and conversion yield computing programme for serially conected catalysis reactors în which simultaneously hydrogenation, dehydrogenation and hydrocracking reactions occure. The programme had been applied and checked out on a three reactor line of a reforming unit.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 886
D.C. 66.023

I. Solacolu, M. Mavrodin-Tarabic, I. Onaca: **Correlation of the Manufacturing, Parameters, the Structure, the Operating Parameters and the Performances of some Gas Nickel Electrodes.**

The authors performed at lab-scale a whole range of gas-nickel electrodes by pressing (at 2,9—5,4 . 10^2N/m²) and sintering in hydrogen atmosphere (by 600—750°C) of pulver mixtures contaning 25% nickel (ex. nickel-carbonyle), 50% nickel carbonate and 25% oxalic acid. They investigated by potentiostatic way the beheviour of these electrodes in the hydrogen oxydation reaction and setteld the optimal values of the manufacturing parameters.
They also studied the influence of the electrolyte temperature (25—65°C) and concentration (2—9 N) upon the performances of the Ni-electrodes (potentiostatic) and the conversion yields obtaiqable in a hydrogen — oxygen cell fitted with a Ni-anod and a Ag-cathod (by interpretating of the discharge curves on variable resistors).

Rev. Chim. nr. **25**, nr. 11, 1974, p. 889
D.C. 541.135.5

M. Constantinescu, I. A. Atanasiu: **Anodic Dissolution of Ni in Undulatory Current II. Effects of the superposed alternating current.**

The anodic dissolution of the Ni in undulatory current is a function of the intensity ratio of both the alternating and direct currents (I a/I c). The highest depolarization effect. had been aquired at Ia/IC = 3. The dissolution process was influenced by the frequency of the superposed alternating current. Provide Ia/Ia = const, the dissolution rate had grown highest in the frequency range of 10 to 80 cycles per second. The intensification of the anodic dissolution of Ni in undulatory current is due to the processes developed during the cathodic semi-period, by modifying the anodic surface and maintaining its activity.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 896
D.C. 669.24:532.7

A. C. Zeana, Al. Zeana: **The Behaviour of Lindan in the Activated Sludge Biologigal Treatment.**

The paper deals with the biodegradability properties of the lindan and its influence at varions concentrations on the biological treatment of waste water. It had been shown that lindan is actually retained by absorbtion on the activated sludge of the biological treatment airtanks, the order of magnitude o fthe equilibrium concentration of the absorbed lindan (mg lindan/g volatile substance) had been computed. By correlating the equilibrium concentration with the growth rate of the activated sludge it is possible to evaluate the quantity of pesticide removed with the exceeding sludge (mg lindan/g ABO_6).

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 901
D.C. 628.54:632.95

V. Cojocaru: **Corrosion Inhibitors for Chemical Descaling of some Types of Steel**

The author tested a range of inhibitors to combate the corrosion of some stainless and carbon steels during their descaling in hydrochloric and nitric acid. He found some very efficient indigenous inhibitors of 95—98% inhibiting efficiency.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 908
D.C. 620.197.3:669.14

A. Rusi: **The preparation of high purity radiochemical ^{59}Fe.**

The author presents a new method to prepare ^{59}Fe and ^{54}Mn by irradiating tacks in a nuclear reactor VVRS-IFA. This made possible to obtain simultaneonshy both high purity radiochemical ^{59}Fe and ^{54}Mn. Their separation has been performed by complexing the ^{59}Fe into Fe $(C_2O^3)_3$ and passing the mixture on a cation exchange resin.
Two schemata using anionitic resins served to separate ^{59}Fe from ^{54}Mn, ^{60}Co, ^{65}Zn.
The ion exchange mechanism based on the formation of the negativ charged complex ions like $[Fe\ Cl_4]^-$ and $[CoCl_6^-]^4$. The high selectivity of these methods leads to high purity radiochemical ^{59}Fe suited for both uses — as tracer element or in applied research works.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 913
D.C. 546.722:539.183.2

* * *

Национальная конференция по научно-исследовательской и проектной деятельности.
Слово акад. дп. инж. ЕЛЕНЫ ЧАУШЕСКУ.
Слово министра МИХАИЛА ФЛОРЕСКУ **861**
С. ЯКОБЕСКУ ЧИЛИАНУ, Д. БЕЛУ, М. ЛЭЭЭРЕСКУ, Г. НЕУБАУЕР, К. ИЛИЕ, А. ЧУЧАНУ
Оригинальный вклад в синтез транкилизантов из класса 1,4-бензодиазепина **869**
Ф УСЯРНУ, К. ТЭРЭБЭШАНУ- МИХЭИЛЭ, Л. ФЛОРУ, В. ЗДРЕНЦУ
Антрахиноновые дисперсные красители полиэстеровых волокон **873**
Р. ДОБРЕ, И. ДРИМУШ
Соли циклогексиламина. 1. Бораты и фосфаты **876**
Г. ТУДОРАКЕ, М. ФЛОАРЯ, Е. СУФАНЭ
Неорганические катиониты на основе фосфара и тетравалентных металлов **883**
П. ВАСИЛЕСКУ, О. ФЛОАРЯ
Расчетная программа по температурам и выходам конверсии ряда реакторных серийных систем **886**
И. СОЛАКОЛУ, М. МАВРОДИН-ТЭРЭБЫК, И. ОНАКА
Изучение корреляции между параметрами реализации, структуры, параметрами работы и достижениями ряда электродов из никеля **889**
М. КОНСТАНТИНЕСКУ, И. А. АТАНАСИУ
Анодное растворение Ni в волнообразном токе. II. Влияние параметров переменного перекрытого тока **896**
Р. К. ЗЯНА, АЛ. ЗЯНА
Исследования по поведению линдана в процессе биологической очистки активным шламом **901**
Е. РОМАН
Влияние загрязнителей на коррозию ряда металлов и сплавов в феноле **906**
В. КОЖОКАРУ
Ингибиторы применяемые для борьбы с коррозией во время операции по дезинкрустации химическим путем некоторых сталей **908**
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
А. РУШИ
Получение 59 Fe радиохимической чистоты **913**
Ж. ФАЗАКАШ, А. ГЕРМАН, Г. БАЮЛЕСКУ, К. МУЛЛИНС
Определение микроэлементов в минеральных карбогазированных водах путем абсорбционной и атомоэмиссионной спектрометрией. II. **917**
И. ПАРАЛЕСКУ, В. В. КОШОФРЕЦ
Спектрофотометрическое определение бора основными органическими красителями **923**
К. ФУЛЯ, К. КОНТА, С. МОЛДОВАНУ
Потенциометрическое определение А (I) из ванн по фиксации фотографий **926**
Е. БАЛТЭ, П. БАЛТЭ, В. ПЛЕШУ
Термометрический метод примененный при дозировании H_3BO_3 и B_2O_3 ..... **928**
Г. МИХЭИЛЕСКУ, Ф. ДАН, В. ГАВРИЛ, М. БЭЛЯНУ
Простойметод количественного дозирования ингибитора трипсина и каликреина (катеин) **932**
АДАМ БАЗАН
Нефтехимическ аяпромышленность и нефтезаводы за последние 30 лет в Народной Республике Польше **934**

СОДЕРЖАНИЕ

С. Якобеску — Чилиану, Д. Белу, М. Лэээреску, Г. Неубауер, К. Илие, А. Чучану: **Оригинальный вклад в синтез транкилизантов из класса 1,4-бензодиазепина.**

В работе приводятся способы по синтезу установленные для 3 составных из класса 1,4-бензодиазепина: 7-хлоро-2-метиламино-5-фенил-3Н-1, 4 бензодиазепин-4-N-окиси (Хлордиазепиксид), 7-хлоро-1-метил-5-фенил-3Н-1,4-бензодиазепин-2 (1Н)нон (Диазепам) и 7-хлор-1,3-дигидро-3-гидрокси-5-фенил-2Н-1,4 бензодиазепин-2-он (Оксазепам), медикаменты с важным психотропическим действием. Синтез этих продуктов проходит согласно общей схемы, имея в качестве основного посредника 2-амино-5-хлорбензофенон; он получается путем конденсации р-нитрохлорбензоля с фенилацетонитрилом при 3-фенил-5-хлорантранил и редукцией, с общим выходом по сравнению с р-нитрохлорбензолем в 85% (в литературе 41%). В результате проведенных изучений, разработали оригинальные способы синтеза, или с оригинальными аспектами, упрощенные технологии и с лучшими выходами чем выходы отмеченные в литературе.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 869
Д. К. 615, 781

Ф. Урсяну, К. Тэрэбэшану-Михэилэ, Л. Флору, В. Здренцу: **Антрахиноновые дисперсные красители для полиэстеровых волокон**

В работе приводится осуществление ряда новых дисперсных красителей производных из 1-амино-4-(4'-β-гидроксиэтил-сулфонил) фениламиноантрахинона, на основе доступного сырья -1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфоновой кислоты и 4-амино-1-β-гидроксиэтилфенилсульфона-путем их конденсации, с последующей заменой остатками различных алкоголей (метанол этоксиэтанол, моноэтаноламин) из сульфоновой группы 1-амино-4-(4'-β-гидроксиэтилсульфониловой) фениламиноантрахинон-2-сульфоновой промежуточной образовавшейся кислоты. Описываются рабочие рецепты, а также спектральные и тинкториальные анализы синтетизированных красителей.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 873
Д. К. 668.8:677.494.674

П. Василеску, О. Флоаря: **Расчетная программа по температурам и выходам конверсии ряда реакторных серийных систем.**

На основе кинетической модели, приводится расчетная программа по температурам и выходам конверсии для многих каталитических реакторов связанных серийно, где происходят одновременные реакции по гидрогенированию, дегидрогенированию и гидрокрекингу. Разработанная программа была применена и проверена для реакционной секции с 3 реакторами в установке каталитического реформинга.

Rev. Chim. 25 nr. 11, 1974, p. 886
Д. К. 66.023

И. Солаколу, М. Мавродин-Тэрэбык, И. Онака: **Изучение корреляции между параметрами реализации, структуры, параметрами работы и достижениями ряда электродов из никеля**

Реализовали в лаборатории ряд газовых электродов из никеля путем прессования при 2,9—5,4. 10^8 N/m² синтеризации в водородной атмосфере при 600—750 °С ряда смесей порошков из: 25% никеля никеля карбонил, 50% карбонат никеля и 25,% оксаловой кислоты. Путем потенциостатической техники изучали достижения электродов в окислительной реакции водорода и установили оптимальные величины достижимых параметров.
Изучали влияние температуры (25—65 °С) и концентрацию электролита (2-9N) на результаты электродов из никеля (путем потенциостатической техники) и выходов конверсии достигнутых гальваническим элементом типа водород-кислород с никелевым анодом и с катодом из серебра (путем интерпретации кривых разряжения на переменном сопротивлении)

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 889
Д. К. 541.135.5

М. Константинеску, И. А. Атанасиу: **Анодное растворение Ni в волнообразном токе.** II **Влияние параметров переменного перекрытого тока**

Растворение Ni в волнообразном токе в зависимости от отношения интенсивности переменного и постоянного токов (Iв /Iс) Наибольший деполяризующий эффект получают для величины Ia/Ic = 3. Частота переменного перекрытого тока влияет на процесс растворения. Самые большие величины скорости растворения получают в постоянном отношении Ia/Ic в промежутке частоты 10 c/s I=80 c/s. Интенсификация анодного растворения Ni в волнообразном токе происходит благодаря тому что процессы которые проходят в катодных полупериодах изменяют поверхность анода, поддерживая его в активном состоянии.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 896
Д. К. 669.24:532.7

Р. К. Зяна, Ал. Зяна: **Исследования по поведению линдана в процессе биологической очистки активным шламом**

В работе характеризуют линдан с точки зрения биодеградирования, описывая его влияние в различных концентрациях на биологическую очистку отработанной воды которая поддается обработке. Указывается также что линдан поглощается активным шламом из аэротанка установки для биологической очистки и определяют порядок величины равновесной концентрации поглощения линдана (мг. линдан/г улет. вещества). Путем корреляции равновесной концентрации поглощенного линдана со скоростью увеличения активного шлама расчитывают количество пестицида который можно удалить одновременно с излишком шлама (мг линдан/г CBO_5) удаленного.

Rev. Cjim. **25**, nr. 11, 1974, p. 901
Д. К. 628.54:632.95

В. Кожокару: **Ингибиторы применяемые для борьбы с коррозией во время операций по дезинкрустации химическим путем некоторых сталей**

В этой работе провели тесты для ряда ингибиторов с целью борьбы с коррозией для ряда нержавеющих сталей и углеродистой стали, во время их дезинкрустации соляной и азотной кислотами. Нашли местные ингибиторы которые представляют очень хорошее ингибирование в 95—98%.

Rev. Chim. 25, nr. 11, 1974, p. 908
Д. К. 620.197.3:669.14

А. Руши: **Получение ^{59}Fe радихимической чистоы.**

Приводится новый метод получения ^{59}Fe ^{54}Mn исходя из железных гвоздей иррадиированных в реакторе VVRS-IFA Метод выявляет возможность одновременного получения ^{59}Fe ^{54}Mn большой радиохимической чистоты. Отделение производили путем комплексации железа $[Fe(C_2O_4)_3]^-$ и переход на катионообменную смолу. Отделение ^{59}Fe от ^{54}Mn, ^{60}Co, ^{65}Zn провели по двум схемам отделения применяя ионообменники анионового типа. Механизм который стоит в основе этих ионообменных процессов состоит из образования составных с негативной нагрузкой $[Fe\,Cl_4]^-$ соот. $[Co\,Cl_6]^{4-}$. Хорошая селективность методов привела к получению ^{59}Fe с большой радиохимической чистотой как для использования в качестве указателя, а также и в качестве широкого диапазона по исследованию с применительным характером.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 913
Д. К. 546.722:539.183.2

INHALT

* * *

Landeskonferenz für wissenschaftliche Forschung und Projektierung.
Rede der Genossin Akad., Dr., Ing. ELENA CEAUŞESCU
Rede des Ministers MIHAIL FLORESCU 861

S. IACOBESCU-CILIANU, D. BELU, M. LĂZĂRESCU, G. NEUBAUER, C. ILIE, A. CIUCEANU
Originalbeiträge zur Synthese der Tranquillisantia der Klasse 1,4-Benzodiasephin 869

F. URSEANU, C. TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ, L. FLORU, V. ZDRENŢU
Anthrachinion-Dispersionsfarbstoffe für Polyesterfasern 873

R. DOBRE, I. DRIMUŞ
Salze des Zyklohexylamins .I. Borate und Phosphate 876

GH. TUDORACHE, M. FLOAREA, E. SUFANĂ
Anorganische Kationenaustauscher auf Basis von Phosphor und dreiwertigen Metallen 883

P. VASILESCU, O. FLOAREA
Berechnungsprogramm der Temperaturen und Konversionsausbeute für ein System reihengeschalteter Reaktoren 886

I. SOLACOLU, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA
Untersuchung der Korrelation zwischen den Parametern der Realisierung, Struktur, Betriebsparametern und den Leistungen von Gaselektroden aus Nickel 889

M. CONSTANTINESCU, I. A. ATANASIU
Anodische Auflösung des Ni in Wellenstrom .II. Einfluss der Parameter des überlagerten Wechselstroms..... 896

R. C. ZEANA, AL. ZEANA
Untersuchungen im Hinblick auf das Verhalten des τ-Hexachlorzyklohexans im Prozess der biologischen Reinigung mit Aktivschlamm 901

E. ROMAN
Einfluss der Verunreinigungen auf die Korrosion einiger Metalle, und Legierungen in Phenol 906

V. COJOCARU
Während der chemischen Kesselsteinbeseitigung von Stählen, zwecks Korrosionsbekämpfung verwendete Hemmstoffe 908

ANALYTISCHE CHEMIE
A. RUŞI
Gewinnung von ^{59}Fe mit radiochemischer Reinheit 913

J. FAZAKAS, A. GERMAN, G. BAIULESCU, C. MULLINS
Nachweis der Mikroelemente in kohlensäurehaltigen Mineralwasser durch Absorbtions-Spektrophotometrie und atomare Emission .II. 917

I. PARALESCU, V. V. COŞOFREŢ
Spektrophotometrische Bestimmung des Bors mit einigen basischen, organischen Farbstoffen 923

C. FULEA, C. CONTA, S. MOLDOVEANU
Potentiometrische Bestimmung des Ag (I) in fotografischen Fixierbädern.... 926

E. BALTĂ, P. BALTĂ, V. PLEŞU
Bei der Dosierung des H_3BO_3 und B_2O_3 angewandte thermometrische Methode 928

GH. MIHĂILESCU, F. DAN, V. GAVRILĂ, M. BĂLEANU
Einfache Methode zur Mengendosierung des Hemmstoffes aus Tripsin und Kallikrein (Katein) 932

ADAM BAZAN
Die petrochemische und Raffinerieindustrie in den 30 Jahren Volksrepublik Polen 934

S. Iacobescu-Ciliani, D. Belu, M. Lăzărescu, G. Neubauer, C. Ilie, A Ciuceanu: **Originalbeiträge zur Synthese der Tranquillisantia der Klasse 1,4-Bezodiasephin**

Die Verfasser erläutern die Syntheseverfahren für drei Verbindungen der Klasse 1,4-Bezodiasephin: 7-Chlor-2-Methyl-Amino-5-Phenyl-3H-1,4-Bezodiasephin-4-N-Oxyd (Clordiazepixid) 7-Chlor-1-Methyl-5-Phenyl-3H-1,4-Benzodiasephin-2 (1H)-on (Diazepam) und 7-Chlor, 1,3-Dihydro-3-Hydroxy-5-Phenyl-2H-1,4-Benzodiasephin-2-on (Oxazepam), Arzneimittel mit betonter phsychothropen Wirkung. Die Synthese dieser Erzeugnisse erfolgt nach einem gemeinsamen Schema, wobei als Schlüsselzwischenprodukt 2-Amino-5-Chlorbenzophenon dient. Dies wird durch die Kondensation des p-Nitrochlorbenzols mit Phenylazetonitril zu 3-Phenyl-5-Chlornitranil und Reduktion, mit einer Gesamtausbeute gegenüber p-Nitrochlorbenzol von 85% gewonnen (Fachliteraturangabe 41%). Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen wurden neuartige, eigene Syntheseverfahren und vereinfachte Technologien ausgearbeitet, die eine höherere Ausbeute als die in der Fachliteratur angeführten Werte ergeben.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 869
DK 615.781

F. Urseanu, C. Tărăbăseanu-Mihăilă, L. Floru, V. Zdrenţu: **Anthrachinion Dispersionsfarbstoffe für Polyesterfasern**

Es wurden neue Dispersionsfarbstoffe entwickelt, Derivate des 1-Amino-4-(4'-β-Hydroxyäthylsulfonil) Phenylaminoanthrachinons, auf Basis leicht erreichbarer Ausgangsstoffe: 1-Amino-4-Bromanthrachinon-2-Sulfonsäure und 4-Amino-β-Hyrdoxyäthylphenylsulfon, durch deren Kondensation, gefolgt vom Ersatz der Sulfongruppe aus der intermitär gebildeten 1-Amino-4-(4'-β-Hydroyäthylensulfonil) Phenylaminoanthrachinion-2-Sulfonsäure, mit Resten verschiedener Alkohole (Methanol, Etoxyäthanol, Monoäthanolamin). Es werden die Arbeitsrezepte sowie die Spektral-und Tinktorialanalysen der synthetisierten Farbstoffe beschrieben.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 873
DK 668.8:677.494.674

P. Vasilescu, O. Floarea: **Berechnungsprogramm der Temperaturen und Konversionsausbeute für ein System reihengeschalteter Reaktoren**

Aufgrund eines kinetischen Modells wird ein Programm zur Berechnung der Temperaturen und der Konversionsausbeute für mehrere katalytische Reaktoren dargelegt. In den reihengeschalteten Reaktoren finden simultane Reaktionen der Hydrierung, Dehydrierung und Hydrokrackung statt. Das ausgearbeitete Programm wurde an einer Reaktionsabteilung mit drei Reaktoren einer Anlage für katalytisches Reforming getestet.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 886
DK 66.023

I. Solacolu, M. Mavrodin-Tărăbîc, I. Onaca: **Untersuchung der Korrelation zwischen den Paramerten der Realisierung, Struktur, Betriebsparametern und den Leistungen von Gaselektroden aus Nickel**

Im Laboratoriumsmasstab wurden eine Reihe von Gaselektroden aus Nickel entwickelt u.z. durch die Pressung bei 2,9—5,4.10^8 N/m² und Sinterung in Wasserstoffatmosphäre bei 600—750°C eines Pulvergemisches bestehend aus 25% Karbonylnickel, 50% Nickelkarbonat und 25% Oxalsäure. Durch potentiostatische Verfahren wurde die Leistung der Elektroden während der Oxydierungsreaktion des Wasserstoffs untersucht und die optimalen Werte der Realisierungsparameter ermittelt. Untersucht wurde ferner der Einfluss der Temperatur (25—65°C) und der Konzentration des Elektrolyts (2—9N) auf die Leistung der Nickelelektroden (potentiostatisches Verfahren) und auf die Konversionsausbeute einer Zelle, Typ Wasserstoff-Sauerstoff, mit Nickelanode und Silberkatode (Auswertung der Entladungskurven auf verstellbaren Widerständen).

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 889
DK 541.135.5

M. Constantinescu, I. A. Atanasiu: **Anodische Auflösung des Ni in Wellenstrom .II. Einfluss der Parameter des überlagerten Wechselstroms**

Die Auflösung des Ni in Wellenstrom steht im Verhältnis zur Intensität des Wechselstroms und des Gleichstroms (I_a/I_c). Die stärkste Depolarisationswirkung wird für einen Wert $I_a/I_c = 3$ erzielt. Die Frequenz des überlagerten Wechseltroms beeinflusst die Auflösungsprozesse. Die grössten Werte der Auflösungsgeschwindigkeit bei einem konstanten Verhältnis von I_a/I_c werden im Frequenzbereich von 10 c/s — 80 c/s erreicht. Die Intensivierung der anodischen Auflösung des Ni in Wellenstrom ist auf den Umstand zurückzuführen, dass die, in der katodischen Halbperiode stattfindenen Prozesse, die Oberfläche der Anode verändern und sie in aktivem Zustand erhalten.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 896
DK 669.24:532.7

R. C. Zeana, Al. Zeana: **Untersuchungen im Hinblick auf das Verhalten des τ-Hexachlorzyklohexans im Prozess der biologischen Reinigung mit Aktivschlamm**

Das τ-Hexachlorzyklohexan wird vom Standpunkt der biologischen Zersetzbarkeit analysiert und dessen Einfluss, bei verschiedener Konzentration, auf die biologische Reinigung eines behandelbaren Abwassers dargelegt. Es wird ferner darauf hingewiesen, dass das τ-Hexachlorzyklohexan vom Aktivschlamm in einem Belebtschlammbecken einer biologischen Reinigungsanlage adsorbiert wird und die Grössenordnung der Gleichgewichtskonzentration (mg τ-Hexachlorzyklohexan/g flüchtige Stoffe) festgelegt. Durch eine Korrelation der Gleichgewichtskonzentration des adsorbierten τ-Hexachlorzyklohexans mit der Wachstumgeschwindigkeit des Aktivschlamms wird die Menge an Pestizid veranschlagt, die gleichzeitig mit dem überschüssigen Schlamm entfernt werden kann (mg τ-Hexachlorzyklohexan/g entferntes CBO_5).

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 901
DK 628.54:632.95

V. Cojocaru: **Während der chemischen Kesselsteinbeseitigung von Stählen, zwecks Korrosionsbekämpfung verwendete Hemmstoffe**

Es wurden eine Reihe von Hemmstoffen getestet, um die Korrosion einiger rostfreien Stähle und des Kohlenstoffstahls, bei der Kesselsteinbeseitigung durch Salzsäure und Salpetersäure zu verhindern. Im Zuge der Untersuchungen wurden einheimische Hemmstoffe ermittelt, die eine äusserst gute Hemmwirkung von 95—98% aufweisen.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 908
DK 620.197.3:669.14

A. Ruşi: **Gewinnung von ^{59}Fe mit radiochemischer Reinheit**

Der Verfasser erläutert eine neue Methode zur Gewinnung von ^{59}Fe und ^{54}Mn, ausgehend von den bestrahlten Treffplatten aus Eisen im Reaktor VVRS—IFA. Die Methode ermöglicht die gleichzeitige Gewinnung des ^{59}Fe und ^{54}Mn von hoher radiochemischer Reinheit. Die Abtrennung erfolgt durch di-Komplexion des Eisens zu $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ und den Durchsatz über ein Kationenaustauschharz. Die Abtrennung des ^{59}Fe von ^{54}Mn, ^{60}Co und ^{65}Zn ging nach zwei separaten Schemata vor, wobei anionische Ionenaustauscher verwendet wurden. Diese Prozesse des Ionenaustausches beruhen auf der Bildung komplexer Verbindungen mit negativer Ladung $[FeCl_4]^-$ bzw. $[CoCl_6]^{4-}$. Die ausgezeichnete Selektivität der Methode ermöglichte die Gewinnung des ^{59}Fe von hoher radiochemischer Reinheit, das sowohl als Tracer als auch in einem weitgespannten Bereich der Zweckforschung angewandt werden kann.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 913
DK 546.722:539.183.2

SOMMAIRE

* * *

Conférence nationale de la recherche scientifique et de la projection.
Exposé de acad. dr. ing. ELENA CEAUŞESCU.
Exposé de MIHAIL FLORESCU.. 861

S. IACOBESCU — CILIANU, D. BELU, M. LĂZĂRESCU, G. NEUBAUER, C. ILIE, A. CIUCEANU
Contributions originales à la synthèse des tranquillisants classe de 1,4-benzodiazepine 869

F. URSEANU, C. TĂRĂBĂŞANU-MIHAILA, L. FLORU, V. ZDRENŢU
Colorants antraquinoniques de dispersion pour fibres polyester 873

R. DOBRE, I. DRIMUS
Sels de la cyclohexilamine — I.. Borates et phosphates..... 876

GH. TUDORACHE, M. FLOREA, E. SUFANA
Des cationites anorganiques à base de phosphore et des metaux tétravalents 883

P. VASILESCU, O. FLOAREA.
Calcul programmé des températures et des rendements de conversion dans un système de réacteurs en série.... 886

I. SOLACOLU, M. MAVRODIN-TARABIC, I. ONACA
Études sur la corrélation des paramètres de réalisation, la structure, les paramètres d'exploitation et les performances de quelques elèctrodes de gas-nickel.. 889

M. CONSTANTINESCU, I. A. ATANASIU
Dissolution anodique du Ni en courant ondulatoire. Influence des paramètres du courant altérnatif superposé..... 896

R. C. ZEANA, AL. ZEANA
Recherches rèlatifs au comportement du lindan dans le processus d'épuration biologique à boue active..... 901

E. ROMAN
L'influence des impuritées sur la corrosion de quelques métaux et alliages dans le phenole 906

V. COJOCARU
Inhibiteurs de corrosion utilisées dans la désincrustation chimique de quelques aciers 908

CHIMIE ANALYTIQUE

A. RUŞI
Préparation du ^{55}Fe de pureté radiochimique 913

J. FAZAKAS, A. GERMAN, G. BAIULESCU, C. MULLINS
Le dosage des microèlements des eaux minérales carbo-gasseuses par spéctrophotometrie d'absorption et d'émission atomique. II. 917

I. PARALESCU, V. V. COSOFRET
Le dosage spèctrophotométrique du bore à l'aide des colorants basiques.... 923

C. FULEA, C. CONTA, S. MOLDOVEANU
Le dosage potentiométrique de l'Ag (I) dans les bains de fixage..... 926

E. BALTA, P. BALTA, V. PLESU
Methode thérmométrique appliquée au dosage des H^5BO^5 et B^5O^5..... 928

GH. MIHĂILESCU, F. DAN, V. GAVRILĂ, M. BĂLEANU
Méthode simple pour le dosage quantitatif de l'inhibiteur de la trypsine et la kallikreine (katheine) 932

ADAM BAZAN
L'industrie pétrochimique et du raffinage durant les 30 anneés de la R. P. Polonaise 934

S. Iacobescu-Cilianu, D. Belu, M. Lazarescu, G. Neubauer, C. Ilie, A. Ciuceanu: **Contribution originales à la synthese des tranquillisants, classe de 1,4-benzodiazepine**

Les auteurs presentent les procedés de synthèse elaborés pour trois composés de la classe de 1,4-benzoidiazepine: 7-chloro-2-méthylamino-5-phénile-3H-1,4-benzodiazepine-4-N-oxydule (Chlordiazepi xidule), 7-chloro-1-méthyle-5-phényle-3H-1,4-benzodiazepine-2 (1H)-one (Diazepam) et 7-chlore-1,3 dihydro-3-hidroxy-5-phényle-2H-1,4-benzodiazepine-2-one (Oxazepam), remèdes à forte activité psychotrope. Le schéme commun de synthese de ces produits a comme intermediaire-clef la 2-amino-5-chlorobenzophénone, obtenu par condensation du p-nitrochlorobenzène et de phényle-acétonitrile et reduction à 3-phényle-5-chlorantranile et réduction à un rendement global, rapporté au p-nitro-chlorobenzéne, de 85% (41% indiqué par la littérature).
Les études éffectuées ont permis d'élaborer des procedées de synthèse originaux ou à aspects originaux, et des téchnologies simplifiées à rendements supérieurs.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 869
C.D. 615.781

F. Urseanu, C. Tărăbaşeanu-Mihăilă, L. Floru, V. Zdrenţu: **Colorants antraquinoniques de dispersion pour fibres polyester.**

On présent la préparation de quelques nouveaux colorants de dispersion derivés de 1-amino-4-(4'--hydroxiéthyle-sulfonil)-phénilamino-antraquinone à parti de matières premières accéssibles, comme: acide 1-amine-4-bromantraquinone-2-sulfonique et 4-amine-1-β-hydroxiétile-phénylesulfone; la réaction de condensation est suivie d'une substitution par restes des differents alcohols (méthanol, éthoxy-éthanol, monoéthanol-amine) de la]groupe sulfonique de l'acide 1-amino-4-(4'- -hydroxiéthyle -sulfonile) phénylamino-antraquinone-2-sulfonique, formé comme intermédiaire. On donne les recettes, ainsi que les analyses spéctrales et tinctorielles des colorants obtenus.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 873
C.D. 668.8:677.494.674

P. Vasilescu, O. Floarea: **Calcul programmé des températures et rendements de conversion dans un système de réacteur en série.**

À partir d'un modèle cinétique on présente un programme de calcul pour les températures et rendements de conversion dans un système des reacteurs de catalyse en casquade, dans lesquels se deroulent simultanément des réactions de hydrogénation, déhydrogenation et hydrocraquage. Le programme elaboré fut appliqué et verifié sur une série de trois reacteurs d'une installation de crâquage catalitique.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 886
C.D. 66.023

I. Solacolu, M. Mavrodin-Tărăbic, I. Onaca: **Études sur la corrélation des paramètres de réalisation, la structure, les paramètres d'éxploitation et les performances de quelques électrodes de gas-nickel.**

Les auteurs ont realisés à l'échelle de laboratoire une serie d'électrodes de gaz-nickel par pressage (à 2,9—5,4 . 10^2 N/cm²) et sinterisation (en atmosphère de hydrogène à 600—750°C) des poudres formées de 25% nickel (ex nickel -carbonyle) 50% carbonate de nickel et 25% acide oxalique. Ils ont étudié à l'aide de la technique potentiostatique les performances des électrodes dans les réactions d'oxydation de l'hidrogène, en déterminant les valeurs optima des paramètres de réalisation. On a déterminé l'influence de la température (25—65°C) et de la concentration de l'électrolyte sur les performances des électrodes (par téchnique potentiostatique) et sur les rendements de conversion d'une pile hydrogène-oxygene à anode en nickel et catode en argent (par l'interpretation des courbes de décharge à resistance constante).

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 889
C.D. 541.135.5

M. Constantinescu, I. A. Atanasiu: **La dissolution anodique du Ni en courant ondulatoire (II). Influence des paramètres du courant altérnatif superposé.**

La dissolution du Ni en courant ondulatoire est une fonction du rapport des intensitées des deux courants-altérnatif et continu (Ia/Ic.). On peut réaliser un effet maxima de dépolarisation à Ia/Ic = 3. La dépolarisation est influencé par la fréquence du courant altérnatif superposé. A Ia/Ic = const, les valeurs maximes de dissolution s'instaurent dans la gamme de freqvences de 10 c/sec à 80 c/sec. La dissolution plus intensive du Ni en courant ondulatoire s'explique par la modification de la surface anodique et la constance de l'activité de celle-ci induites par les processus developpés durant la semi-période catodique.

Rev. Chim. nr. 11, 1974, p. 896
C.D. 669.24:532.7

R. C. Zeană, Al. Zeană: **Recherches rélatifs au comportement du lindan dans le processus d'épuration biologique à boue active.**

Les auteurs charactérisent le lindan sous l'aspect de sa biodégradabilité et son influence à différentes concentrations sur le processus d'épuration biologique des eaux usées traitables. Ils montrent que le lindan s'adsorbe à la boue active d'aéro-tanc de l'installation de traitement biologique, en déterminant l'ordre de grandeur de la concentration d'équilibre du lindan adsorbé (mg lindan/g matières volatiles) En correlant la concentration d'equilibre du lindan adsorbé à la vitesse d'accumulation de la boue active on peut estimer la quantité du pesticide possible à éliminer avec la boue excédentaire (mg lindat/g CBO_3 evacuée).

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 901
C.D. 628.54:632.95

V. Cojocaru: **Inhibiteurs de corrosion utilisés dans la désincrustation chimique de quelques aciers.**

L'auteur a testé une gamme des inhibiteurs afin de combattre la corrosion de quelques aciers inoxydables et aciers carbone pendant leur desincrustation en acide chlorhydrique et nitrique. Il aboutit à quelques inhibiteurs indigènes d'une grande efficacité. (95—98%).

Rev. Chem. **25**, nr. 11, 1974, p. 908
C.D. 620.197.3:669.14

A. Rusi: **Preparation du ^{59}Fe de purete radiochimique**

On présente une méthode nouvelle de préparation du ^{59}Fe et du ^{54}Mn à parti des pointes en fer par irradiations dans un réacteur VVRS-IFA. Cette méthode confirme la possibilité d'obtenir simultanément du ^{59}Fe et ^{54}Mn. de pureté radiochimique. Après la complexation du fer [Fe $(C_2O^3)_3$] on sépare les deux élement a l'aide d'une résine échangeuse de cations.
Le ^{59}Fe peut être séparé du ^{54}Mn, ^{60}Co, ^{65}Zn, selon deux schèmes, en utilisant échangeurs d'anions. Le mechanisme d'échange des ions est fonde sur la formation des ions complexes $[FeCl_4]^-$ et $[CoCl_4]^{4-}$, chargés négatif. La bonne sélectivité de cette méthode permets d'obtenir un ^{59}Fe d'une grande pureté radiochimique, utilisable comme traceur ou dans une vaste gamme des travaux de recherche applicative.

Rev. Chim. **25**, nr. 11, 1974, p. 913
C.D. 546.722:539.183.2

CONFERINȚA NAȚIONALĂ A CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE ȘI PROIECTĂRII

„Să facem ca cincinalul următor să fie cincinalul afirmării cu putere a revoluției tehnico-științifice în toate sectoarele de activitate din România!

Continuînd strălucitele tradiții ale trecutului și ținînd seama de marile posibilități create de societatea socialistă putem porni cu îndrăzneală la soluționarea obiectivelor înscrise în Programul partidului, punînd știința în serviciul făuririi comunismului, a bunăstării și fericirii întregului nostru popor"

NICOLAE CEAUȘESCU

Conferința Națională a Cercetării Științifice și Proiectării a avut loc în condițiile puternicei efervescențe creatoare determinate de apropierea celui de-al XI-lea Congres al Partidului Comunist Român, fiind organizată din inițiativa tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU, secretar general al Partidului Comunist Român, Președinte al Republicii Socialiste România.

Organizarea Conferinței Naționale a Cercetării Științifice și Proiectării s-a impus ca o necesitate obiectivă, resimțită de cei peste 150 mii oameni de știință, cercetători, proiectanți și alți specialiști care lucrează în acest domeniu de activitate intelectuală creatoare, de intensificare și concentrare a eforturilor pe linia gîndirii și acțiunii în vederea unei participări cît mai semnificative și reprezentative la marea dezbatere a națiunii care va culmina cu zilele Congresului partidului.

Reunind pentru prima dată într-un forum larg oameni de știință, cercetători, proiectanți, cadre didactice din învățămîntul superior, alți specialiști din domeniul cercetării științifice și proiectării, perfecționării organizării economice și sociale a țării, activiști de partid, reprezentanți ai oamenilor muncii din unități de cercetare și de proiectare, din centrale industriale și întreprinderi economice, din ministere și instituții centrale, Conferința Națională a dezbătut, în ședințele plenare și ale secțiunilor de specialitate, următoarele probleme principale:

— modul în care s-au realizat Directivele Congresului al X-lea și hotărîrile Conferinței Naționale a P.C.R. privind activitatea de cercetare științifică, proiectare și introducere a progresului tehnic în ramurile economiei naționale și vieții sociale;

— căile și mijloacele de îndeplinire a sarcinilor din Programul partidului și Directivele pentru cel de-al XI-lea Congres al P.C.R. cu privire la creșterea aportului cercetării științifice și proiectării în intensificarea și valorificarea superioară a tuturor resurselor naturale de care dispune țara noastră, contribuind în mod hotărîtor la creșterea eficienței activității în toate sectoarele economiei, la sporirea necontenită a venitului național;

— profilul profesional și moral-politic al cercetătorului și proiectantului, sporirea responsabilității acestora în îndeplinirea sarcinilor concrete ale construcției socialiste.

În raportul prezentat, acad. prof. **Ioan Ursu,** președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, a subliniat faptul că Congresul al X-lea și Conferința Națională a P.C.R. din iulie 1972 au constituit momente decisive pentru evoluția științei și tehnologiei din țara noastră, determinînd întreaga orientare ulterioară a acestor domenii de activitate și au asigurat condițiile pentru creșterea rolului și eficienței cercetării științifice și proiectării în înfăptuirea obiectivelor economice și sociale.

În continuare, raportul a evidențiat următoarele acțiuni mai importante realizate în această perioadă:

a) elaborarea primului program de cercetări științifice pe o perioadă de 10 ani, ca parte integrantă a cincinalului 1971—1975, și a schiței de dezvoltare pînă în anul 1980;

b) introducerea unor elemente noi, moderne, în organizarea și planificarea cercetării științifice și proiectării, cum sînt:

— instituirea secțiunii distincte, în cadrul planului național unic, referitoare la activitatea de cercetare și dezvoltare tehnologică, elaborată în avans față de celelalte secțiuni, precum și pentru proiectarea obiectivelor de investiții;

— elaborarea de programe de cercetare științifică și de introducere a tehnologiilor avansate pentru obiectivele stabilite de Congresul al X-lea și cele indicate de conducerea de partid și de stat;

— introducerea sistemului de planificare pe obiective economice, asigurîndu-se o legătură strînsă între secțiunile planului național;

— finalizarea primei prognoze de ansamblu privind dezvoltarea științei și tehnologiei în România pînă în anul 2000.

Enumerînd realizările principale obținute în unele ramuri, raportul a arătat că *„în industria chimică,* s-au elaborat noi tehnologii pentru obiective de investiții din actualul cincinal, ca, de exemplu: procedeul continuu de obținere a anilinei; procedeele de obținere a fibrelor de polipropilenă și poliesterice cu contracție mărită, a sărurilor de bariu, tehnologii de obținere a îngrășămintelor chimice cu microelemente, a acidului adipic, a rășinilor epoxidice și altele. Pentru viitorul cincinal sînt asigurate tehnologiile pentru: realizarea cauciucului poliizoprenic și polibutadienic, obținerea concomitentă a stirenului și propilenoxidului, a auxiliarilor acrilici utilizați în industria ușoară, a fibrelor celulozice cu modul umed ridicat, a antidăunătorilor agricoli și altele".

Prezentînd în continuare obiectivele și direcțiile activității de cercetare științifică și de proiectare în lumina proiectelor de documente ale Congresului al XI-lea al Partidului, a fost subliniat faptul că activitatea de cercetare științifică și proiectare în domeniul chimiei se va dezvolta în continuare, abordînd probleme majore privind producerea gazelor sintetice energetice, a noilor surse de energie, a înlocuitorilor sintetici, catalizatorilor, îmbunătățirea calității produselor, reducerea consumului de materiale și energie, producerea de noi sortimente de cauciuc sintetic, fire și fibre cu caracteristici superioare, tipuri noi de polimeri și copolimeri, îngrășăminte complexe organo-minerale, elaborarea unor tehnologii noi de prelucrare primară și secundară a țițeiului, realizarea de noi produse anorganice și noi tipuri de detergenți, noi medicamente și antidăunători, biostimulatori, obținerea de metale rare și pure.

În industria chimică, tehnologiile noi ce se vor aplica reprezintă peste 30% din totalul tehnologiilor noi și perfecționate pe economie. Acestea se referă, în special, la tehnologii de fabricare a materialelor plastice, elastomerilor, firelor și fibrelor sintetice, noilor tipuri de pesticide, produselor organice de bază, noilor tipuri de detergenți, auxiliari, lacuri și vopsele, noilor tipuri de coloranți, monomeri, lubrifianți, îngrășăminte minerale. Pentru industria chimică se vor asimila noi produse protejate contra coroziunii, noi aparate de măsură și control, instalații pentru tratarea chimică a apei.

★

Problemele privind activitatea de cercetare științifică și de proiectare tehnologică în domeniul chimiei au fost dezbătute pe larg și adîncite în cadrul **secțiunii chimie, fizică, matematică,** sub directa conducere a tovarășei academician dr. ing. **Elena Ceaușescu.**

Dezbaterile din cadrul secțiunii au fost puternic marcate de cuvîntul rostit în ședința plenară de către tovarășa acad. dr. ing. **Elena Ceaușescu** care, făcînd o analiză profundă a modului în care se desfășoară activitatea de cercetare și dezvoltare tehnologică în domeniul chimiei, a arătat: „Cu toate rezultatele bune trebuie spus că aportul cercetării și proiectării nu este pe măsura bazei materiale și a forțelor de cercetare de care dispunem. Nu întotdeauna au fost selectate cele mai importante probleme ce se impuneau să fie studiate și rezolvate. Ca urmare, o parte din potențialul de cercetare și de proiectare a fost dispersat pe probleme mărunte, cu efect economic redus, neacordîndu-se atenția corespunzătoare cerințelor esențiale ale industriei chimice. O atenție insuficientă a fost acordată cercetării în domeniul catalizatorilor, al dezvoltării producției de noi materiale sintetice și al măsurilor de combatere a poluării".

„În condițiile dezvoltării impetuoase a industriei chimice, progresului extrem de rapid în tehnologia chimică, vitezei mari de înlocuire a tehnologiilor, scurtarea ciclului cercetare-proiectare-producție constituie o necesitate imperioasă".

Intervenția ing. **Gheorghe Manolescu,** adjunct al ministrului industriei chimice, s-a axat, în principal, pe problema scurtării duratei ciclului cercetare-proiectare-producție, arătînd că una dintre căile care pot contribui la realizarea acesteia o constituie simplificarea metodologiei de realizare a instalațiilor-pilot. În acest sens a făcut următoarele propuneri:

— modificarea legislației privind realizarea instalațiilor-pilot, care în prezent are același regim (aprobare și finanțare), ca și instalațiile industriale;

— crearea unui stoc de materiale și aparate afectat numai confecționării de utilaje necesare realizării instalaților-pilot;

Ing. **Nicolae Popovici,** director tehnic la IPROCHIM, s-a referit la unele greutăți privind realizarea instalațiilor industriale care au la bază tehnologii elaborate în țară, precum și la extinderea exportului de tehnologii. Dintre propunerile făcute menționăm:

— uzinele constructoare de utilaje pentru industria chimică să facă cunoscut programul de fabricație la nivelul firmelor din străinătate, înțelegînd totodată că rostul și rolul utilajelor pe care le fabrică nu se limitează la funcționalitatea tehnologică, ci la tot ceea ce deservesc;

— cercetătorii și proiectanții tehnologi în domeniul îngrășămintelor chimice să-și îndrepte mai mult preocupările spre adaptarea tehnologiilor elaborate la diferite surse de materii prime, întrucît numai astfel se poate extinde exportul de tehnologii originale.

După ce a arătat unele dintre preocupările Institutului de cercetări-prelucrare cauciuc și mase plastice, dr. ing. **Tănase Volintiru,** directorul institutului, a arătat că se impune urgentarea realizării secției de prototipuri și asimilări produse noi, care va permite executarea operativă și în condiții corespunzătoare a experimentărilor pe utilaje industriale, scurtînd simțitor perioada de transferare a cercetărilor în producție.

Dr. ing. **Aglaia Ciobanu,** dir. adj. științific la Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni" — Iași, s-a referit la problema aprovizionării cu materiale necesare activității de cercetare, în sensul adoptării unor măsuri care să permită achiziționarea materialelor și instalațiilor în mod operativ.

Directorul Institutului de chimie—Cluj, Napoca prof. dr. **Gheorghe Marcu,** după ce a arătat că coordonarea tematică de către Institutul central de cercetări chimice a avut o influență hotărîtoare în schimbarea mentalității și opticii cercetătorilor din cadrul institutului, a menționat modul eficient de colaborare cu unitățile de cercetare și de producție din cadrul M. I. Ch și al altor ministere, concretizat prin elaborarea unor procedee care au fost industrializate (aur coloidal) sau care urmează a fi industrializate (dipterex).

Abordînd problema integrării învățămînt-cercetare-producție, dr. ing. **Ioan Curievici,** decanul Facultății de chimie și inginerie chimică — Iași, a arătat sprijinul primit din partea Ministerului Industriei Chimice pentru realizarea unei hale de piloți, precum și preocupările cadrelor didactice privind abordarea unor probleme de cercetare care să fie rezolvate integral: cercetare-dezvoltare tehnologică și proiectare instalație industrială.

Academician **Coriolan Drăgulescu,** directorul Centrului de chimie — Timișoara, a abordat problemele legate de colaborarea cu unitățile de producție în elaborarea unor procese tehnologice solicitate de către acestea (pigmenți anorganici, insecticide și ierbicide etc.), menționînd preocupările cercetătorilor pe linia finalizării cercetărilor teoretice prin cercetări tehnologice, aplicative. În vederea scurtării duratei de cercetare, a propus înființarea, pe lîngă o întreprindere de comerț exterior, a unui oficiu de aprovizionare cu materiale din import, care să deservească toate unitățile de cercetare, în mod operativ și în funcție de necesități. Totodată, propune ca o cotă-parte din fondurile valutare economisite prin realizarea unor produse pe baza cercetărilor proprii să fie repartizată unităților de cercetare pentru dotare ca acestora.

Referindu-se la problema scurtării ciclului cercetare-proiectare-producție, dr. ing. **Dumitru Goidea,** dir. adj. științific la I.C.P.R.P — Ploiești, consideră că o contribuție deosebită o va avea crearea de colective mixte de cercetare-proiectare încă de la faza de laborator, colective care urmează să se dezvolte, numeric și pe specialități, pe măsura avansării lucrărilor. De asemenea, propune ca procesele tehnologice industrializate să stea în continuare în atenția colectivelor de cercetare-proiectare în vederea perfecționării, respectiv optimizării, numai astfel putîndu-se menține competitivitatea procesului.

De asemenea, propune înființarea unei uzine specializate în executarea aparaturii și utilajelor necesare procesului de cercetare.

Ing. **Constantin Sîrbu,** directorul Institutului de cercetări chimico-farmaceutice — București, după ce a arătat eficiența colaborării cu catedrele din învățămîntul superior în rezolvarea problemelor înscrise în programul de cercetare, s-a referit la utilitatea realizării de microproducție în cadrul institutului, pentru satisfacerea necesităților pînă la industrializarea produselor elaborate.

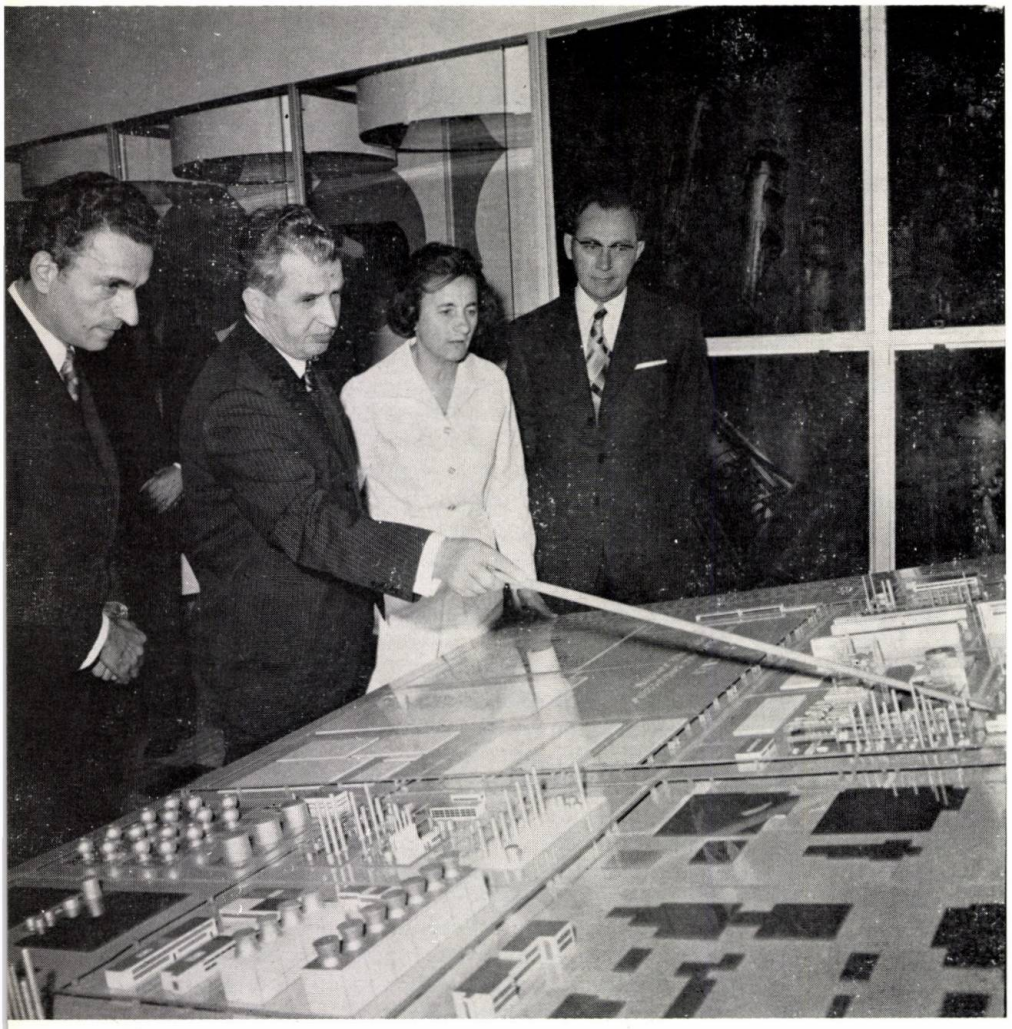
Dr. ing. **Radu Vîlceanu,** șef de sector la Centrul de chimie — Timișoara, după ce a argumentat prin exemplificări necesitatea realizării de colective mixte de cercetare, indiferent de locul de muncă al specialiștilor, capabile să abordeze toate aspectele privind elaborarea unui procedeu tehnologic, a ridicat problema intensificării preocupărilor pentru valorificarea reziduurilor și subproduselor rezultate în procesele industriale (acenaften din uleiul de gudron, izobutiraldehida de la oxosinteză, bazelor piridinice ș.a.).

Abordînd problema corelării lucrărilor de cercetare, dr. ing. **Șerban Sever,** directorul Institutului de cercetări pentru produse auxiliare organice — Mediaș, a arătat că încă se mai semnalează deficiențe la stabilirea tematicii și termenelor de realizare a cercetărilor pentru produsele finite și intermediare, exemplificînd problema obținerii dimetilformamidei necesare fabricării pielei sintetice, precum și a cercetărilor pentru obținerea diizobutilaminei și etilmercaptanului, care au fost abordate mai tîrziu decît termenele prevăzute pentru realizarea întregului obiectiv.

De asemenea, a arătat că se întîmpină greutăți la transpunerea rapidă în producție a cercetărilor încheiate pentru obținerea unor auxiliari solicitați de unitățile economice din afara M.I.Ch., întrucît acestea nu s-au ocupat de stabilirea procedeelor de aplicare a acestor produse.

Legat de problema furnizării tuturor datelor necesare elaborării lucrărilor de proiectare, semnalează greutățile pricinuite de lipsa din dotare a aparatelor pentru operații unitare (uscare, filtrare, concentrare, sortare etc.), astfel că sînt în imposibilitate de a indica tipurile optime de utilaje necesar a fi utilizate industrial.

Ing. **Aurel Groapă,** directorul Întreprinderii chimice — Dudești, a subliniat faptul că subordonarea acestei unități direct Institutului central de cercetări



În fața unui viitor obiectiv al chimiei românești.

chimice și profilarea ei ca unitate de producție și cercetare dezvoltare dotată cu instalații-pilot universale dă posibilitatea definitivării într-un timp scurt a rezultatelor obținute în cercetarea de laborator, oferind proiectării datele necesare, în condiții de economicitate maximă.

★

Conferința Națională a Cercetării Științifice și Proiectării și-a încheiat lucrările cu învățăminte de excepțională însemnătate pentru prezentul și viitorul științei.

La lucrările de închidere a Conferinței a luat cuvîntul secretarul general al partidului, președintele R. S. România, tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU, care a fost salutat cu vii aplauze și ovații de cei peste 3000 de participanți.

Referindu-se la cercetarea în domeniul chimiei, tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU a spus:

„Sarcini importante revin cercetării în domeniul chimiei, care trebuie să acționeze cu mai multă fermitate pentru descoperirea și realizarea unor noi materiale sintetice atît de necesare economiei naționale — îndeosebi a înlocuitorilor materialelor naturele pe care le găsim greu și care se pot produce pe cale sintetică. Cercetarea în domeniul chimiei va trebui să pună un accent mai mare pe ridicarea nivelului calitativ a caracteristicilor tehnice ale produselor existente sau care urmează a fi fabricate. Ca și fizica, ea va trebui să abordeze cu curaj unele probleme de perspectivă, ajutînd în felul acesta la fundamentarea cercetărilor pentru asigurarea economiei naționale cu un șir de materiale, inclusiv în domeniul alimentar".

Această referire la cercetarea din domeniul chimiei constituie în fond jaloanele orientării activității de cercetare pentru definitivarea programului de cercetare pe perioada 1976—1980.

★

Conferința Națională a Cercetării Științifice a fost precedată de o serie de vizite de lucru efectuate de către secretarul general al partidului și președinte al R. S. România, tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU, în unități de cercetare și proiectare, fapt care confirmă grija și importanța pe care secretarul general al partidului o acordă cercetării științifice. Institutul central de cercetări chimice a prezentat tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU ultimele realizări obținute în activitatea de cercetare de către unitățile componente precum și schemele tehnologice, cu indicatorii tehnico-economici, ale instalațiilor industriale care urmează a fi realizate în următorul cincinal, pe baza cercetărilor proprii.

Expoziția organizată în institut a prilejuit o analiză la obiect a rezultatelor obținute de această unitate de cercetare, ilustrîndu-se capacitatea științifică creatoare a colectivului de muncă de aici, potențialul important de care dispune industria pentru a-și reînnoi continuu baza tehnică și tehnologică. În fața panourilor și machetelor ce înfățișează contribuția cercetării la dezvoltarea chimiei în următorii ani, se evidențiază preocuparea

pentru valorificarea superioară a resurselor materiale, lărgirea gamei de materii prime, elaborarea unor procedee tehnologice moderne de mare eficiență. Tovarășul Nicolae Ceaușescu subliniază necesitatea creșterii capacității de producție a unor instalații, studierea de soluții economice în așa fel încît ciclul cercetare-producție să se reducă cît mai mult posibil. În acest context s-a evidențiat participarea tot mai largă a științei românești la soluționarea problemelor dezvoltării industriei chimice, relevîndu-se faptul că din totalul capacităților care se vor pune în funcțiune în perioada 1975—1980, 174 de instalații sînt rezultatul cercetărilor proprii, înglobînd 411 tehnologii elaborate în cadrul institutului, la care se adaugă un important număr de instalații ce se vor realiza prin reproducerea unor tehnologii proprii îmbunătățite și aplicate.

În fața machetei uzinei de cauciuc poliizoprenic — cel mai mare obiectiv al industriei chimice ce se va realiza integral pe baza cercetării proprii la Combinatul petrochimic Brazi — se analizează planul general al proiectului. Referindu-se la amplasarea viitoarei întreprinderi, tovarășul Nicolae Ceaușescu recomandă ca terenurile destinate construirii noilor unități economice să fie folosite cu maximă eficiență.

Vizita a constituit un dialog analitic, de perspectivă, consacrat problemelor majore privind organizarea și abordarea cercetărilor în domeniul chimiei în vederea ridicării eficienței întregii activități economice în această importantă ramură industrială.

Cercetătorii, proiectanții, conducerile unităților de cercetare și de proiectare au obligativitatea de a realiza cu operativitate indicațiile date de tovarășul secretar general al partidului NICOLAE CEAUȘESCU cu ocazia vizitei efectuate la Institutul central de cercetări chimice, și anume:

— să se constituie Centrul național de chimie, care să încorporeze cercetarea, dezvoltarea tehnologică, proiectarea și învățămîntul în domeniul chimiei;

— să se organizeze în cadrul ICECHIM un centru pentru a se efectua analize privind controlul materiilor prime și al calității producției din unitățile de cercetare și din întreprinderile industriei chimice;

— să se ia măsuri pentru introducerea în fabricație, în cît mai scurt timp, a celui mai bun dintre prototipurile de cromatografe de gaz care sînt în curs de testare la ICECHIM;

— să se orienteze cercetarea, pentru elaborarea de tehnologii care să aibă în vedere într-o primă etapă, reducerea consumului de metale rare (platină, aur, argint) la fabricarea catalizatorilor și înlocuirea lor într-o etapă următoare; să se ia măsuri pentru îmbunătățirea calității catalizatorilor fabricați de Combinatul chimic — Craiova;

— să se treacă la organizarea de colective de cercetare complexe, proiectantul urmînd să lucreze alături de cercetător, încă din faza de laborator. Colectivele de cercetare să cuprindă specialiști din diferite domenii: ingineri, chimiști, matematicieni, fizicieni, electroniști, care să ia contact nemijlocit cu problemele de rezolvat, încă din faza de cercetare de laborator, și să elaboreze de la început soluțiile tehnice de automatizare, control, optimizare etc.;

— să se stabilească profilul unei unități din cadrul Ministerului Industriei Construcțiilor de Mașini și Utilaje Electrice pentru producerea aparaturii de automatizare și control specifice industriei chimice;

— să se treacă la chimizarea mai intensă a gazului metan.

* * *

Cuvîntul tovarășei academician dr. ing. Elena Ceaușescu, director general al Institutului central de cercetări chimice

STIMAȚI TOVARĂȘI,

Conferința națională a cadrelor din cercetare și proiectare are loc cu puțin timp înainte de Congresul al XI-lea al Partidului Comunist Român, eveniment de importanță istorică în viața partidului și poporului nostru.

Ea are menirea de a analiza activitatea în domeniul cercetării și proiectării și de a stabili noi măsuri care să ducă la îmbunătățirea acestei activități, la creșterea rolului științei în înfăptuirea Programului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și de înaintare a patriei noastre spre comunism.

La fel ca întregul nostru popor, cercetătorii și proiectanții din domeniul chimiei întîmpină Congresul al XI-lea cu rezultate importante și cu hotărîrea fermă de a-și aduce și în viitor contribuția la îndeplinirea sarcinilor trasate de partid pentru dezvoltarea industriei chimice, pentru progresul general al economiei naționale.

În actualul cincinal, cercetătorii și proiectanții Institutului central de cercetări chimice și-au concentrat atenția asupra unor probleme ce decurg din planul de dezvoltare al industriei chimice, aducîndu-și o contribuție importantă la realizarea producției chimice.

S-au cercetat tehnologii din domeniile materialelor plastice, fibrelor, elastomerilor, monomerilor, intermediarilor organici, coloranților și medicamentelor, îngrășămintelor minerale și pesticidelor și ale altor produse.

Ca rezultat al cercetărilor s-au aplicat sau urmează să fie aplicate industrial pînă la sfîrșitul anului 1975 un număr de 265 cercetări, care au o valoare totală a producției anuale de aproape 8 miliarde lei.

La acestea se adaugă o însemnată creștere a producției obținute pe baza perfecționărilor la instalațiile tehnologice existente.

În acest fel, în cursul actualului cincinal producția pe baza cercetării și ingineriei proprii reprezintă 30% din volumul total al producției Ministerului Industriei Chimice.

Dispunem de o puternică bază umană și materială de cercetare în domeniul chimiei. Avem 15 institute și centre de cercetare și proiectare, în care lucrează și își desfășoară activitatea 11 300 de cadre, dintre care peste 4 750 cu studii superioare.

Ca rezultat al eforturilor financiare și materiale, al preocupărilor partidului și statului pentru dezvoltarea cercetării, și institutele chimice au fost dotate, îndeosebi în ultimii ani, cu aparatură, utilaje și stații-pilot moderne.

Putem, deci, spune că dispunem de forțele și mijloacele tehnice necesare pentru a putea soluționa, la timp și în bune condiții, cele mai complexe probleme de cercetare și proiectare.

Pe această bază au putut fi obținute rezultatele pozitive din munca de cercetare și de proiectare la care m-am referit mai înainte.

Cu toate aceste rezultate bune, trebuie spus că aportul cercetării și proiectării nu este pe măsura bazei materiale și a forțelor de cercetare de care dispunem. Nu întotdeauna au fost cercetate cele mai importante probleme ce se impuneau să fie studiate și rezolvate.

Ca urmare, o parte din potențialul de cercetare și proiectare a fost dispersat pe probleme mărunte, cu efect economic redus, neacordîndu-se atenția corespunzătoare cerințelor esențiale ale industriei chimice. O atenție insuficientă a fost acordată cercetării în domeniul catalizatorilor, al dezvoltării producției de noi materiale sintetice și al măsurilor de combatere a poluării.

Mult timp colaborarea dintre cercetători și proiectanți nu a fost temeinic organizată. Ca urmare, introducerea în producție a noilor procese tehnologice s-a făcut uneori cu mare întîrziere.

În condițiile dezvoltării impetuoase a industriei chimice, ale progresului extrem de rapid în tehnologia chimică, ale vitezei mari de înlocuire a tehnologiilor, scurtarea ciclului cercetare—proiectare — producție constituie o necesitate imperioasă.

Există încă o preocupare insuficientă din partea cercetătorilor și proiectanților pentru obținerea unor indicatori tehnico-economici competitivi la tehnologiile și instalațiile realizate pe concepție proprie.

În general, trebuie spus că nu s-a acordat atenția necesară din partea cercetătorilor și proiectanților problemelor de eficiență economică și de reducere a consumurilor materiale.

Avînd în vedere marile sarcini care stau în fața cercetării în domeniul chimiei precum și problemele importante pe care le avem de rezolvat în prezent și în perspectivă, sîntem hotărîți să acționăm cu toată fermitatea pentru lichidarea lipsurilor și să luăm toate măsurile necesare pentru îmbunătățirea activității în toate domeniile.

Prin crearea Institutului central s-a realizat concentrarea cadrelor de cercetare și proiectare, inclusiv a celor din laboratoarele uzinale și din învățămîntul superior. S-au creat condiții pentru îndeplinirea mai bună a sarcinilor ce revin cercetării și proiectării chimice în cadrul cincinalului care urmează.

Eforturile principale ale Institutului central de cercetări chimice vor fi concentrate în direcția asigurării cu tehnologii proprii, competitive pe plan mondial, a industriei chimice și a economiei naționale.

Este de la sine înțeles că astăzi cercetarea științifică implică un mare volum de cercetări cu caracter fundamental. De aceea, în activitatea institutului, domeniul teoretic în care știința chimică românească are realizări și priorități deosebite va ocupa un loc corespunzător, punîndu-se însă accentul principal pe cercetarea aplicativă, pe rezolvarea cu prioritate a problemelor concrete ale industriei chimice și economiei naționale.

Din multitudinea temelor ce pot deveni subiect de cercetare, Institutul central va selecta cu exigență sporită domeniile în care se vor concentra cu prioritate eforturile de cercetare, îmbinînd cercetarea aplicativă cu cea fundamentală de perspectivă.

Institutul va acorda mai multă atenție îmbinării organice a proceselor de cercetare—proiectare—industrie. Va constitui echipe mixte, complexe, de cercetare — proiectare, incluzînd ingineri, chimiști, matematicieni, electroniști, economiști, și alții, încă din faza de elaborare a temei de cercetare.

Prin aceasta se vor urmări soluționarea concomitentă a problemelor complexe, realizarea în cel mai scurt timp a temelor de cercetare și trecerea la producție cît mai rapid.

Tovarăși,

Programul partidului și directivele ce vor fi adoptate la Congresul al XI-lea pun sarcini deosebit de mari în domeniul chimiei.

În centrul atenției vor sta valorificarea superioară a materiilor prime, punerea în evidență de noi substanțe utile, precum și crearea pe cale sintetică a noi materiale cu caracteristici superioare.

În cincinalul viitor producția industriei chimice va crește de 1,6—1,8 ori. În acest cadru, producția de materiale plastice, orientată în special pe înlocuitori ai metalelor, lemnului și pieilor naturale, și producția de fire și fibre sintetice vor crește de circa două ori. Va crește, de asemenea, producția de cauciuc sintetic, în special poliizoprenic.

Creșteri însemnate sînt prevăzute pentru producția de îngrășăminte și pesticide, ca și pentru medicamente, coloranți, catalizatori și altele.

În realizarea acestor obiective, foarte mobilizatoare, Institutul central de cercetări chimice, cercetătorii, proiectanții, toți oamenii muncii vor munci cu toată priceperea și entuziasmul lor pentru realizarea îndatoririlor de mare răspundere în cele mai bune condiții.

Au fost luate măsurile necesare pentru asigurarea în perioada 1976—1980 de tehnologii noi și îmbunătățite pe baza cercetării și proiectării proprii, pentru 212 instalații. Pe aceste tehnologii se vor realiza 36% din volumul total de investiții în industria chimică.

De asemenea, unitățile noastre de proiectare vor elabora documentații pentru alte 102 instalații, prin reproducerea unor tehnologii aplicate industrial, mărind la circa 80% contribuția concepției proprii la realizarea programului de investiții.

La valorile amintite se vor adăuga rezultatele importante pentru producție ale cercetărilor — perfecționări tehnologice, optimizării și ale alte aplicate la instalațiile industriale existente.

Printre tehnologiile proprii mai importante ce urmează să se industrializeze pînă în anul 1980 semnalăm: obținerea cauciucului poliizoprenic și poliizobutadienic, noi tipuri de materiale plastice și fibre chimice, procedee proprii de hidrocracare și hidrofinare, obținerea stirenului și propilenei, noi coloranți, în special de dispersie, noi medicamente de uz uman și veterinar, dezvoltarea și diversificarea fabricației de antidăunători, noi îngrășăminte organo-minerale, substanțe chimice de înaltă puritate, tehnologii de obținere a articolelor tehnice, cauciucului și anvelopelor, lărgirea gamei de repere din materiale plastice.

Pornind de la faptul că făurirea societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintarea spre comunism se fac pe baza celor mai înaintate cuceriri ale științei și tehnicii, cercetarea noastră trebuie să-și aducă o contribuție mai substanțială la valorificarea superioară a potențialului național de resurse naturale (petrol, gaz metan, sare, produse vegetale, minereuri, ca și a altor resurse insuficient valorificate). Pentru înfăptuirea la timp și la nivel științific și tehnic corespunzător, sînt necesare măsuri de îmbunătățire a întregii noastre activități de cercetare și proiectare.

Ne vom organiza în așa fel activitatea încît să realizăm o temeinică concentrare a forțelor de cercetare și proiectare și o cît mai bună legătură între aceste compartimente.

Vom aplica cu consecvență indicațiile primite de a constitui colective complexe, multidisciplinare, asigurînd elaborarea proiectelor în paralel cu cercetarea.

Vom trece la utilizarea mai bună a spațiilor și aparaturii de care dispunem, lucrînd în schimburi, concentrînd acolo unde este necesar forțele de care dispunem.

Ne propunem, de asemenea, să organizăm un centru de chimie analitică cu sarcini pentru cercetare și industrie, urmărind prin toate aceste măsuri reducerea ciclului cercetare — producție, obținerea unor indicatori economici competitivi, sporirea eficienței și a contribuției cercetării și proiectării la asigurarea cu tehnologii moderne, reducerea importului de licențe.

Pornind de la interdependența dintre diferitele domenii ale științei în vederea realizării programului nostru de cercetare, avem nevoie tot mai mult de colaborarea specialiștilor din alte sectoare științifice. În această privință, un rol însemnat revine Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, care trebuie să realizeze o mai bună legătură între ramurile științei, să asigure o îndrumare unitară a întregii activități, introducerea mai rapidă în producție a cuceririlor științei și tehnicii.

În încheiere, doresc ca în numele cercetătorilor și proiectanților care lucrează în domeniul chimiei să exprim deplina noastră adeziune la documentele programatice ale Congresului al XI-lea, care orientează și determină mersul înainte, viitorul țării noastre—Programul P.C.R. de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism.

Susținem cu toată fermitatea politica externă a partidului și a Republicii Socialiste România de colaborare și pace cu toate națiunile lumii.

Doresc, de asemenea, să asigur conducerea partidului și statului că cercetătorii și proiectanții din domeniul chimiei sînt ferm hotărîți să-și îndeplinească în cele mai bune condiții sarcinile de răspundere ce le revin, să-și aducă, alături de întregul popor, contribuția la realizarea prevederilor Programului și Directivelor, la mersul tot mai ferm înainte al patriei noastre pe calea socialismului și comunismului.

* * *

Cuvîntul tovarăşului Mihail Florescu, ministrul industriei chimice

TOVARĂȘI ȘI TOVARĂȘE,

Revoluția științifică și tehnică din ultimele decenii a dat un nou impuls dezvoltării industriei chimice pe plan mondial, datorită unei strînse legături și interdependențe care există între știință și industrie în general, în domeniul fizicii și chimiei în special.

Față de saltul cantitativ și calitativ al dezvoltării explozive a forțelor de producție în toate domeniile de activitate economică, chimia modernă este unul dintre factorii cei mai dinamici ai creșterii producției materiale și progresului tehnic, contribuind în mod substanțial la ridicarea nivelului de trai și al civilizației umane.

În cuvîntarea de salut a tovarășului secretar general, adresată celui de al 39-lea Congres internațional de chimie industrială, se sublinia următoarele:

„Cercetarea tehnologică, ca aspect nemijlocit al aplicării cuceririlor științei și tehnicii, este un domeniu de activitate căruia chimia românească i-a acordat și va continua să-i acorde un loc de frunte în întreaga ei desfășurare.

Este știut că în zilele noastre chimia ocupă un loc important în dezvoltarea economică a unei țări, modifică condițiile materiale și amplifică într-o proporție de nebănuit posibilitățile de valorificare a produselor naturale în folosul omului, în scopul făuririi unei economii moderne, de ea depinzînd într-o măsură hotărîtoare dezvoltarea potențialului științific al fiecărei țări."

În ultimul an mai mult de un sfert din producția industriei noastre chimice a fost realizată pe baza cercetărilor proprii, multe din ele avînd un caracter original și făcînd obiectul a numeroase brevete înregistrate la noi și în alte țări.

Rezultatele ar fi putut fi mai bune dacă nu s-ar fi manifestat o serie de lipsuri. În unele institute și laboratoare se elaborau teme fără aplicare practică. În altele se lucra în paralel, în multe laboratoare s-au irosit forțe cu cea mai înaltă pregătire științifică. Lipsa unor legături între cercetare și proiectare a făcut ca lucrările de inginerie industrială să nu fie legate de lucrările de cercetare tehnologică.

S-au pierdut astfel ani de zile.

Se impune eliminarea paralelismelor și a temelor fără perspective, concentrarea principalelor forțe de cercetare pe problemele majore ale dezvoltării industriei chimice din țara noastră, o mai bună folosire a bazei tehnico-materiale de cercetare, o concepție dinamică cu privire la orientarea cercetării științifice, fundamentale și aplicative, de perspectivă.

Prevederile proiectului de Directive ale Congresului al XI-lea generează sarcini în domeniul cercetării științifice și dezvoltării tehnologice calitativ superioare celor din perioadele precedente, prin continuarea dezvoltării mai rapide a țării noastre, în vederea apropierii României de statele dezvoltate din punct de vedere economic.

În acest scop, cercetarea științifică va trebui să-și concentreze forțele spre soluționarea problemelor majore ale dezvoltării economice în viitorul cincinal.

În anul 1970 a luat ființă Institutul central de cercetări chimice, care grupează toate institutele departamentale de cercetare, centrele și laboratoarele de cercetare de pe lîngă centrale și combinate, precum și activitatea de cercetare din institutele și catedrele din învățămîntul superior. Această organizare, care a avut la bază o concepție științifică modernă, s-a realizat sub conducerea nemijlocită a tovarășei acad. dr. ing. Elena Ceaușescu, director general al institutului, și a urmărit coordonarea cercetării științifice și concentrarea forțelor asupra tuturor problemelor majore.

Instalațiile experimentale montate în marile uzine chimice au fost subordonate din punctul de vedere al cercetărilor tehnologice direct institutului central. Aceste măsuri au dus la integrarea cercetării chimice în activitatea industrială.

În cursul anului 1973 institutele tehnologice de proiectare au trecut în subordinea directă a Institutului central de cercetări chimice, realizîndu-se astfel legătura directă între cercetarea științifică și proiectarea tehnologică, punîndu-se bazele unei cooperări și răspunderi nemijlocite în realizarea proiectelor pentru instalațiile industriale. În acest mod s-a realizat în industria chimică legătura organică între cercetarea științifică și tehnologică, experimentarea industrială, proiectarea tehnologică și producția industrială.

Tovarăși,

În momentul de față se elaborează măsurile pentru a integra învățămîntul superior cu cercetarea, proiectarea și producția industrială. La Conferința cadrelor și activului de partid din învățămîntul superior din luna septembrie, tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU arăta: „Noua concepție trebuie să se bazeze pe unitatea organică a învățămîntului cu cercetarea și producția. Aceasta presupune ca fiecare institut, fiecare facultate să devină un puternic centru de învățămînt și totodată un laborator de cercetare și o uzină de producție".

Unitatea organică a învățămîntului cu cercetarea și producția va duce pe de o parte la folosirea rațională a oamenilor de știință și a personalului didactic cu pregătire superioară în problemele care privesc dezvoltarea industriei chimice, pe de altă parte, pregătirea viitorilor inginer ise va înfăptui în condițiile în care se realizează producția industrială.

Noua organizare va permite ca cercetarea chimică să fie în măsură să contribuie la realizarea procedeelor chimice, la ingineria necesară elaborării proceselor tehnologice destinate dezvoltării industriei noastre chimice, eliminînd în mare măsură importurile de licențe și procedee tehnologice.

În prezent, industria noastră chimică dispune de o puternică rețea de cercetări tehnologice, care contribuie în mod esențial la dezvoltarea și perfecționarea producției. Noile tehnologii care se vor industrializa se caracterizează printr-un înalt grad de tehnicitate și originalitate.

Amintim aici cîteva tehnologii noi bazate pe cercetare proprie, care vor intra în producție în următorii ani: cauciucuri stereospecifice poliizoprenic și polibutadienic, după licența colectivului condus de tovarășa acad. dr. ing. Elena Ceaușescu; plastifianți, polimeri și auxiliari pentru pielea artificială și sintetică, după cercetările Institutului „Petru Poni" — Iași, conduse de acad. prof. dr. ing. Cristofor Simionescu.

Cercetarea românească are o contribuție importantă și în sectorul firelor și al fibrelor chimice. Dintre tehnologiile noi aplicate industrial pe baza cercetărilor proprii menționăm: pentru perioada actualului cincinal și în viitor — instalația de fibre polipropilenice și cea de fire cu contracție mărită, realizate la Combinatul de fibre sintetice-Iași, precum și instalațiile de fibre poliacrilonitrilice la Săvinești, construite pe baza unor moderne procedee românești.

Întreaga producție industrială de pesticide, coloranți, lacuri, medicamente și cosmetice s-a realizat pe baza cercetărilor efectuate în institutele și uzinele noastre. Avînd în vedere utilizarea de lungă durată a resurselor din țara noastră, cercetarea din chimie și-a îndreptat atenția spre obținerea de noi surse de energie prin: gazeificarea sau lichefierea cărbunelui, elaborarea unor procedee pentru obținerea hidrogenului combustibil, ieftin și ușor transportabil, valorificarea prin piroliză a deșeurilor de materiale sintetice care conțin hidrocarburi.

În țara noastră s-au realizat progrese în utilizarea metodelor științifice moderne de inginerie prin utilizarea calculatoarelor electronice în domeniul cercetării și proiectării. Astfel, au fost puse bazele optimizării și selectării temelor și planurilor de cercetare optimă, s-au elaborat modele matematice pentru cinetica unor reacții chimice complexe și calculul structurii electronice a moleculelor, pentru dimensionarea principalelor operații din industria chimică.

Calculatoarele sînt folosite în numeroase domenii ale ingineriei chimice, de la optimizarea fluxurilor tehnologice la calculul utilajelor.

Cercetarea științifică, ca de altfel toate sectoarele vieții economice și culturale ale țării, se bucură de o atenție deosebită din partea conducerii de partid și de stat, fapt ilustrat și în prevederile Programului P.C.R. și ale proiectului de Directive în care se menționează: "Cercetarea științifică va fi organizată în strînsă concordanță cu cerințele producției materiale și activității sociale, asigurîndu-se dezvoltarea corespunzătoare atît a cercetării aplicative, cît și a cercetării fundamentale de perspectivă. Ea trebuie să premeargă obiectivelor și necesităților dezvoltării societății prevăzute în programul partidului, în planurile cincinale și în prognozele pe termen lung, să acționeze pentru soluționarea din timp a acestora, dînd o perspectivă largă dezvoltării societății socialiste".

Îmi exprim adeziunea față de aceste documente, fiind convins că ne vor conduce spre făurirea societății socialiste multilateral dezvoltate, la înaintarea țării noastre spre comunism.

În întîmpinarea celui de-al XI-lea Congres al Partidului Comunist Român

Un nou obiectiv la Brazi — instalația de solventare a motorinei

Instalația de solventare a motorinei, construită pe platforma industrială Brazi, asigură realizarea extractului aromatic necesar ca materie primă pentru producția de negru de fum de la Copșa-Mică și pentru îmbunătățirea calității motorinelor fabricate la Brazi. Noul și importantul obiectiv a fost proiectat pe baza unor studii și cercetări efectuate la Institutul de cercetare și proiectare rafinării și petrochimie din Ploiești.

Pe platforma chimică Rîmnicu Vîlcea — o nouă instalație: electroliza III

Instalația de electroliză nr. 3, cea mai nouă unitate din cadrul uzinei de produse clorosodice, aparținînd Centralei industriale de produse anorganice din Rîmnicu-Vîlcea, este principalul furnizor de sodă caustică, clor, acid clorhidric și hipoclorit de sodiu pentru fabricile de pe platforma chimică din localitate și pentru alți beneficiari din țară și de peste hotare. Prin intrarea în circuitul productiv a acestei instalații, producția anuală de sodă caustică și clor de la Rîmnicu-Vîlcea va spori de 2,1 ori.

Rafinăria nr. 2 Pitești produce

Noua unitate, Rafinăria nr. 2 de pe platforma petrochimică-Pitești, intrată recent în funcțiune, adîncește considerabil procesul de prelucrare și de valorificare a țițeiului. Aici se prelucrează păcura — reziduu rezultat de la Rafinăria nr. 1 Pitești, din care se realizează o gamă largă de produse, cum sînt: benzina, motorina, bitumul, butanul, propanul, propilena. Valoarea păcurii pe tonă, ca urmare a unor prelucrări cu grad foarte ridicat de complexitate chimică, va spori aici de patru ori. Din reziduurile rămase în urma prelucrării se obține bitum industrial și rutier. Alte reziduuri sînt prelucrate de complexul de cracare catalitică și transformate în propan, propilenă, butan, etilenă etc.

Noi produse cosmetice cu marca „Farmec"

La întreprinderea „Farmec" din Cluj — Napoca, au fost realizate noi produse cosmetice. HERBA — loțiune și emulsie după ras din plante medicinale; PRACTIC — pentru spălarea mîinilor fără apă; REGATA — cremă pentru protejarea pielii împotriva razelor ultraviolete; BIO — cremă obținută din extracte de țesuturi animale care ajută la regenerarea țesuturilor.

117 noi capacități de producție chimică

În primele trei trimestre ale anului 1974, au intrat în funcțiune 117 capacități noi de producție ale industriei chimice. Instalațiile de dimetiltereftalat II de la Combinatul petrochimic-Brazi, cele pentru prelucrarea a 3,5 mil. t țiței de la Rafinăria nr. 2 din Ploiești, liniile tehnologice pentru producerea fibrelor chimice de la Iași, cloramfenicolului de la întreprinderea „Terapia" din Cluj-Napoca și altele, produc din plin. Se află în stadii înaintate de construcții-montaj noi instalații pe platformele chimiei de la Pitești, Ploiești, Rîmnicu-Vîlcea, Copșa-Mică, Brăila, Rîșnov etc.

Crește gradul de valorificare a țițeiului

Un grup de cercetători de la Institutul de cercetări și proiectări pentru rafinării și petrochimie din Ploiești a încheiat cercetarea privind valorificarea unui subprodus rezultat din benzinele de piroliză. Produsul obținut constituie materia primă pentru industria materialelor plastice și are o valoare de peste 10 ori mai mare decît subprodusul de la care s-a pornit. Aplicarea acestei cercetări pe una din platformele petrochimice din Ploiești, va da anual o producție de 140 mil. lei, crescînd în același timp gradul de valorificare a țițeiului.

Pentru prima dată la export

Întreprinderea de comerț exterior I M E C O a livrat pentru prima dată la export: truse pentru transfuzie, realizate la Întreprinderea de medicamente — București, email perclorvinilic „HSE", un tip îmbunătățit de novolin și cerneluri de tipar de la Policolor, bismut subnitric, de la Întreprinderea chimică-Dudești, cloramină și acid salicilic micronizat de la Sintofarm.

Combinatul chimic-Craiova valorifică deșeurile

La Combinatul chimic-Craiova a fost realizată o instalație în vederea recuperării metanolului din apele metanolice. Datorită acestei instalații s-a recuperat o cantitate de metanol a cărei valoare depășește suma de 1,2 mil. lei.

D.M.T.—2 Brazi, cu trei luni mai devreme la parametrii proiectați

Pe platforma petrochimică-Brazi a intrat în funcțiune, în primăvara anului 1974, instalația de dimetiltereftalat nr. 2. Datorită preocupărilor susținute, s-a reușit ca parametrii de producție prevăzuți în proiect să fie atinși cu 3 luni mai devreme. De la această instalație se realizează în plus, zilnic, față de sarcina planificată, între 15 și 20 t dimetiltereftalat, materie primă destinată fabricării fibrelor poliesterice.

Steliana Iacobescu-Cilianu, D. Beiu, Marcela Lăzărescu, Georgeta Neubauer, Corina Ilie şi A. Ciuceanu

Contribuţii originale în sinteza tranchilizantelor din clasa 1,4-benzodiazepinei

Descoperirea clordiazepoxidului ca medicament tranchilizant a dat un avînt considerabil lucrărilor privind chimia şi farmacologia derivaţilor de 1,4-benzodiazepină.

Din marele număr de derivaţi din această serie sintetizaţi pînă în prezent, următorii trei au arătat o importantă activitate psihotropă:

— clordiazepoxidul (Librium) 7-clor-2-metilamino-5-fenil-3H-1,4-benzodiazepin-4-oxid;
— diazepam (Valium) 7-clor-1-metil-5-fenil-1,3-dihidro-2H-1,4-benzodiazepin-2-onă;
— oxazepam (Serax) 7-clor-3-hidroxi-5-fenil-1,3-dihidro-2H-1,4-benzodiazepin-2-onă.

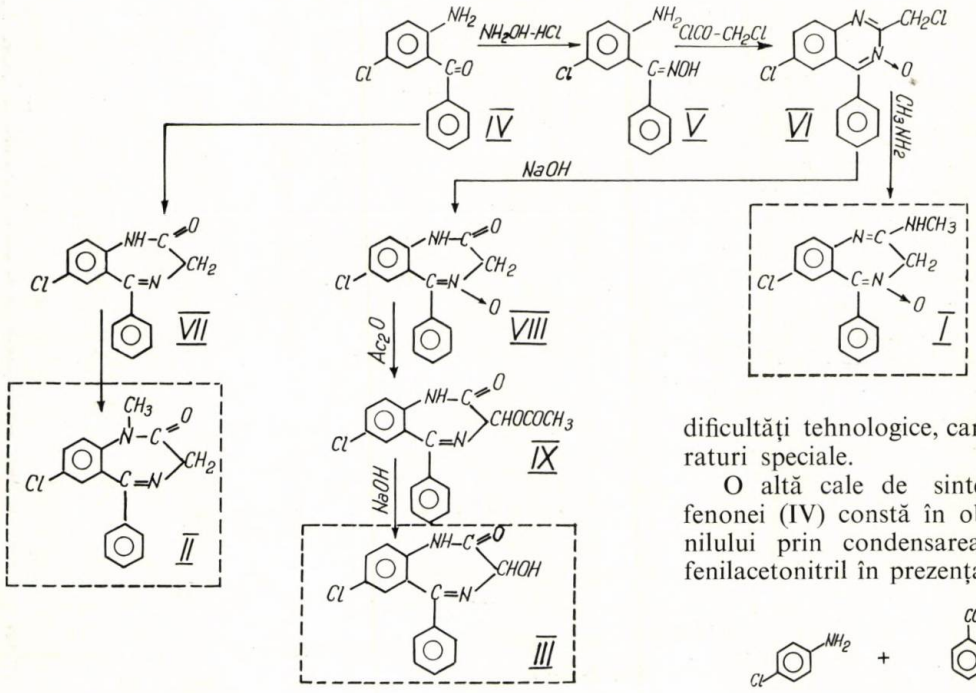


Fig. 1.

Aceşti compuşi prezintă un spectru larg de efecte puternice asupra sistemului nervos central: clordiazepoxidul şi diazepamul—tranchilizante, diazepamul—relaxant muşchiular central iar oxazepamul—tranchilizant cu activitate comparabilă cu cea a clordiazepoxidului dar cu efecte secundare diminuate [1, 2].

Sinteza acestor substanţe se poate realiza după o schemă generală avînd ca intermediar-cheie 5-clor-2-aminobenzofenona (IV) prezentată în figura 1.

5-Clor-2-aminobenzofenona (IV) se obţine după schema clasică [3, 5] (fig. 2) prin condensarea *p*-cloranilinei cu clorura de benzoil într-o reacţie Friedel-Crafts în prezenţa $ZnCl_2$, la 180—220°C, cu randamente de 8—15% faţă de *p*-cloranilină. Prin mărirea raportului molar *p*-cloranilină/$ZnCl_2$ de la 1:0,16 la 1:1,2 şi a excesului de clorură de benzoil la 0,45 moli, s-au obţinut randamente de 40% faţă de *p*-cloranilină. Acest procedeu, pe lîngă randamentul scăzut duce la separarea unor cantităţi mari de acid benzoic (produs secundar) şi prezintă o serie de dificultăţi tehnologice, care impun utilizarea unei aparaturi speciale.

O altă cale de sinteză a 5-clor-2-aminobenzofenonei (IV) constă în obţinerea 5-clor-3-fenilantranilului prin condensarea *p*-nitroclorbenzenului cu fenilacetonitril în prezenţa KOH ca agent de conden-

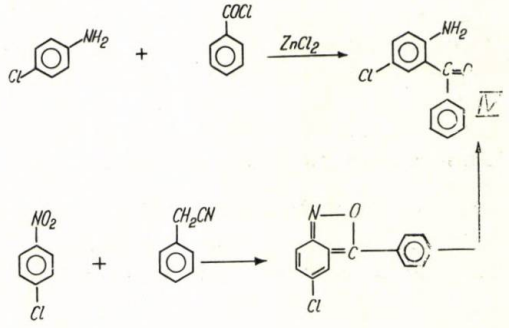


Fig. 2.

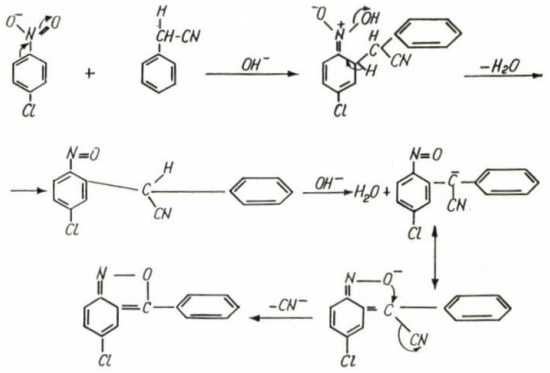


Fig. 3.

sare urmată de reducerea catalitică [6]. Reacția de condensare a *p*-nitroclorbenzenului cu fenilacetonitrilul, poate fi considerată ca o substituție nucleofilă aromatică (fig. 3), în care carbanionul fenilacetonitrilului este reactantul nucleofil. Pe baza acestui considerent s-au studiat și alți agenți de condensare mai bazici. Prin utilizarea unui agent de condensare—suspensie de hidroxid—alcoxid de sodiu în metanol, 30%NaOH—70%CH_3ONa (obținut după un procedeu original) și a unor condiții anumite de temperatură și concentrație a reactanților, randamentele în 5-clor-3-fenilantranil sînt foarte ridicate, aproximativ 97% [7] față de 46% în literatură, iar produsul rezultă cu o puritate de 98%. Analiza elementară, spectrul I.R., Rf-urile în mai multe sisteme de solvenți au confirmat structura și puritatea acestui produs.

Reducerea catalitică a 5-clor-3-fenilantranilului cu Pd/C, Nichel Raney și Nichel Raney activat cu Pt nu a dus la 5-clor-2-aminobenzofenona corespunzătoare, deoarece în aceste condiții are loc și reducerea parțială a clorului din poziția 5. Prin reducerea cu fier și acid acetic s-a realizat obținerea produsului de puritate avansată și cu randamente de 90% [8]. În aceste condiții randamentul global al 5-clor-2-aminobenzofenonei (IV) față de *p*-nitroclorbenzen este de 87% (în literatură 41%).

Pentru obținerea 7-clor-2-metilamino-5-fenil-3H-1,4-benzodiazepin-4-oxidului (I) (fig. 1) se parcurg fazele de sinteză a 5-clor-2-aminobenzofenonoximei (V) (prin tratarea lui IV cu $[NH_3OH]^+Cl^-$) și a 2-clormetil-4-fenil-6-clorchinazolin-3-oxidului (VI) (prin închiderea ciclului chinazolinic cu clorură de cloracetil). Reacția de lărgire a ciclului chinazolinic la ciclul 1,4-benzodiazepinic se realizează prin tratarea lui VI cu metilamină.

La prepararea oximei, utilizarea unui exces de sare de hidroxilamină și izolarea produsului după neutralizare cu bicarbonat de sodiu prin precipitare cu apă a dus la randamente de 95%. Înlocuirea clorhidratului de hidroxilamină cu disulfonat are ca urmare scăderea randamentului și impurificarea oximei cu produs nereacționat.

Lărgirea ciclului chinazolinic se realizează în condiții optime prin tratare cu soluție de metilamină de concentrație 12,5%, cu randamente de 80—82% în produs de puritate avansată, care nu mai necesită operații de purificare [9].

Pentru sinteza 7-clor-1-metil-5-fenil-1,3-dihidro-2H-1,4-benzodiazepin-2-onei (II), s-a adoptat ca fiind cea mai avantajoasă calea care pornește de la 5-clor-2-aminobenzofenona (IV) prin 7-clor-5-fenil-1,3-dihidro-2H-benzodiazepin-2-onă (VII) obținută prin ciclizare cu clorhidratul esterului etilic al glicocolului și apoi metilare (fig. 4). Folosirea benzensulfonatului de metil ca agent de metilare și a unor condiții de reacție adecvate reactivității și stabilității compușilor(II) și (VII) a permis obținerea lui(II)printr-un procedeu simplu cu randamente reproductibile de 80% față de cele prevăzute în literatură 8—50% [10]; produsul se purifică prin recristalizare din izopropanol sau acetat de butil [11].

Obținerea 7-clor-3-hidroxi-5-fenil-1,3-dihidro-2H-1,4-benzodiazepin-2-onei (III) a fost studiată pe mai multe căi de sinteză, pornind de la materii prime diferite (intermediari ai sintezei clordiazepoxidului).

Ciclizarea și lărgirea de ciclu a 5-clor-2-aminobenzofenonoximei (V) direct într-o singură fază (fig. 5). Metodele din literatură care pornesc de la 5-clor-2-amino-benzofenon-α-oximă implică separarea acesteia de izomerul β din amestecul obținut, prin reacția 5-clor-2-aminobenzofenonei (IV) cu clorhidratul de hidroxilamină. Deoarece separarea izomerului α a dus la rezultate foarte slabe (se obține un produs impur, neunitar cromatografic, randamente foarte scăzute) s-a încercat ciclizarea și lărgirea de ciclu direct a 5-clor-2-aminobenzofenonoximei (V) (așa cum rezultă din reacția de oximare la sinteza clordiazepoxidului), prin tratare cu clorura acidului monocloracetic și hidroxid de sodiu [12] la temperaturi cuprinse între 25—50°C (fig 5). S-a constatat că

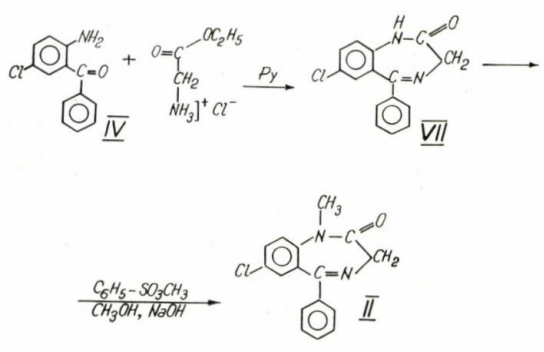


Fig. 4.

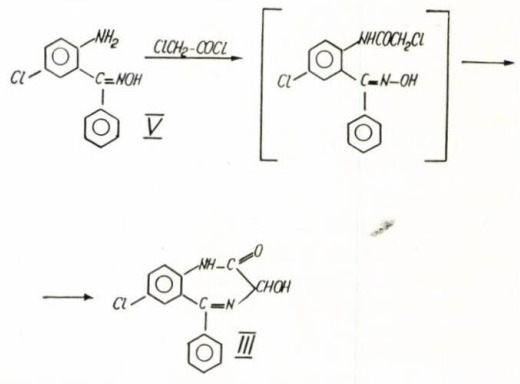


Fig. 5.

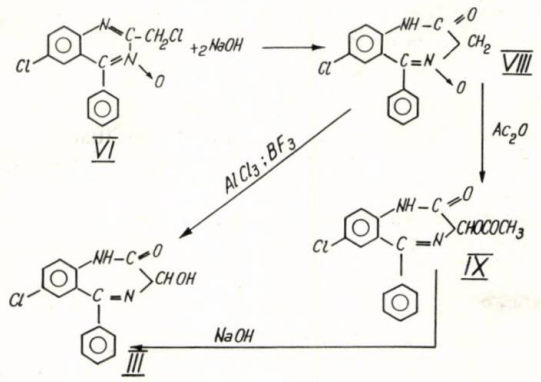


Fig. 6.

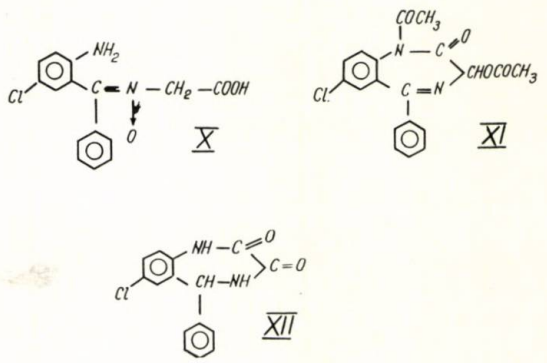


Fig. 7.

în aceste condiţii se obţine oxazepam (III) în urme (decelate cromatografic) în amestec cu 2-clormetil-4-fenil-6-clorchinazolin-3-oxid (VI) şi oximă nereacţionată) (V).

Izomerizarea 7-clor-5-fenil-1,3-dihidro-2H-1,4-benzodiazepin-2-on-4-oxidului (VIII) la oxazepam în prezenţa $AlCl_3$ (fig. 6). Reacţia de izomerizare a lui VIII, descrisă într-un brevet recent [13], are loc prin tratare cu acizi Lewis (BF_3, $AlCl_3$) într-un solvent cu funcţie nitril (aceto-, acrilo-, benzonitril). Încercările experimentale au arătat că cele mai bune rezultate se obţin efectuînd reacţia în acetonitril la temperatura camerei timp de aproximativ 10 zile; prin purificări succesive se obţine un produs pur cu un randament de 30%. La temperaturi de peste 30°C şi timp îndelungat se obţin produse impure, neunitare, colorate, din care se izolează cantităţi foarte mici de produs pur.

Din studiile efectuate a rezultat că schema de sinteză optimă a oxazepamului (III) este cea de la 2-clormetil-4-fenil-6-clorchinazolin-3-oxid (VI), lărgire de ciclu la 7-clor-5-fenil-1,3-dihidro-2H-1,4-benzodiazepin-2-one-4-oxid (VIII), transformare în acetoxiderivatul IX printr-o transpoziţie tip Polonovski şi hidroliză alcalină (fig. 6). Lărgirea ciclului chinazolinic, reacţie care implică un atac nucleofil al ionului OH^- la atomul de carbon C_2 din nucleul chinazolinic, s-a realizat în prezenţa bazelor tari de tipul NaOH. S-a observat că excesul de alcalii, prezenţa apei în cantitate mare, temperatura şi timpul prelungit de reacţie favorizează formarea N-(2-amino-5-clor-α-fenilbenziliden)glicin-oxidului (X), ca produs secundar (fig 7). Date fiind diferenţele de aciditate a celor doi produşi VIII şi X s-au determinat condiţiile de formare şi de separare a lor, în cazul formării accidentale a lui X, precum şi condiţiile de transformare a acestuia în produsul dorit VIII. S-au obţinut astfel randamente în VIII de 85—90% (literatură 70%) în produs de puritate avansată care nu mai necesită operaţii de purificare.

Sinteza acetoxiderivatului IX s-a realizat în acid acetic sau toluen cu anhidridă acetică obţinîndu-se un produs cu un randament de 90—95% (literatură 85%) şi puritate foarte avansată. Efectuarea reacţiei într-un solvent organic diferit de reactant, elimină posibilitatea formării produsului secundar, 1-acetil-3-acetoxi-7-clor-5-fenil-1,3-dihidro-2H-1,4-benzodiazepin-2-one (XI) (fig. 7).

Datorită structurii imino-carbinolice, 3-hidroxi-1,4-benzodiazepin-2-onele suferă cu uşurinţă mai ales la încălzire, transpoziţii la tratare cu baze. Acest fapt a impus stabilirea unor condiţii stricte de reacţie care să împiedice formarea produşilor secundari în cursul reacţiei de hidroliză alcalină. Urmărindu-se stabilitatea oxazepamului în condiţiile acestei reacţii, s-a observat că formarea 7-clor-4,5-dihidroxi-5-fenil-2H-1,4-benzodiazepin-2,3-1H-dionei (XII) (fig. 7) este favorizată de creşterea temperaturii şi prelungirea timpului de reacţie. S-au precizat condiţiile de reacţie care împiedică formarea acestui produs secundar, obţinîndu-se randamente de 93—96% (literatură 80%).

Concluzii

Ca urmare a studiilor efectuate, s-au elaborat procedee de sinteză originale sau cu aspecte originale avînd la bază tehnologii simple şi randamente superioare celor menţionate în literatură, pentru trei medicamente valoroase din seria 1,4-benzodiazepinei: clordiazepoxid, diazepam şi oxazepam.

Pentru clordiazepoxid, randamentul global faţă de *p*-nitroclorbenzen este de 59% (literatură 24%), pentru diazepam 40% faţă de 5-clor-2-aminobenzofenona (literatură 25%), iar pentru oxazepam 76% faţă de 2-clormetil-4-fenil-6-clorchinazolin-3-oxid (literatură 48%).

Bibliografie

1. Childress S. J. şi Gluckman M. I. J. Pharm. Sci. **53** nr. 6, 1964, p. 577.
2. Iacobescu-Cilianu Steliana şi Belu D. Rev. Chim. (Bucarest) **15**, 1964 p. 204—208
3. Chattaway F. J. Chem. Soc. 1904 p. 589.
4. Dippy J. şi Moss V. J. Chem. Soc., 1952 p. 2205
5. Sternbach L. J. Org. Chem. **26**, 1961 p. 4488
6. Davies R. şi Pizzini L. J. Org. Chem. **25**, 1960, p. 1884
7. Iacobescu-Cilianu Steliana, Belu D. şi Cuiban F. Bv. R.S.R. 43507/1964.
8. Belu D. şi Iacobescu-Cilianu, Bv. R.S.R. 58947/1969.
9. Guran, C. D., Cotschumian, A. şi Bernstein A. Bv. R.S.R. 48926/1967.
10. Cotschumian A. şi Neubauer Georgeta Bv. R.S.R. 59635/1969.
11. Neubauer Georgeta şi Cotschumian A. Bv. R.S.R. 67632/1971.
12. Hoffmann La Roche Bv. olandez 6.615.447/1967; C.A. **68**, 21971 m (1968).
13. Schlager L. Bv. R.F.G. 2.043.614/1971

BREVETE

BREVET Nr. 56369

Dosar Nr.: 62026 Int. cl.: Co7dl/16
Data înregistrării: 30.12.1969 Cl.: 12q, 24
Data publicării: 11.03. 1974 C.Z.U.: 547.431.2
Autori: ing. Dinu Selgianu, ing. Paraschiv Cristea, ing. Gheorghe Trandafirescu, ing. Doru Pleşu, chim. Cristina Scodigor
Titular: Institutul de cercetări pentru chimizarea petrolului—Petrochim, Ploieşti

Titlul: **Procedeu pentru obţinerea epiclorhidrinei**

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea epiclorhidrinei, pornind de la diclorhidrinele glicerinei.

În scopul optimizării condiţiilor de reacţie şi a obţinerii unor randamente ridicate, prin acest procedeu se efectuează conversia separată, în două trepte succesive, a amestecului celor două diclorhidrine α şi β, în epiclorhidrină.

În prima treaptă se realizează transformarea diclorhidrinei α în proporţie de 85—90% şi a diclorhidrinei β în proporţie de 20—25%, prin încălzire la 30—40°C, într-un reactor tip, cu amestecare perfectă.

În a doua treaptă, amestecul de reacţie se introduce într-un reactor tip coloană, unde epiclorhidrina conţinută se scoate din sistem pe la partea superioară a acestuia, iar amestecul de reacţie, care conţine restul de diclorhidrine α şi β netransformate, reacţionează în coloană în partea de sub punctul de alimentare, cu formarea de epiclorhidrină.

Prin stripare cu abur, aceasta se adaugă la cantitatea de epiclorhidrină rezultată din prima treaptă şi se concentrează pînă la compoziţia necesară obţinerii azeotropului cu apă, eterogen.După distilare se separă prin condensare şi decantare, o fază organică, care conţine epiclorhidrină concentrată şi o fază apoasă, care se recirculă în coloană, ca reflux. Epiclorhidrina concentrată se transformă, prin rectificare în epiclorhidrină pură.

Procedeul asigură selectivităţi şi randamente ridicate prin realizarea reacţiei în două reactoare succesive de tipuri diferite, care permit optimizarea cu uşurinţă a procesului, minimalizînd reacţiile secundare de hidroliză a epiclorhidrinei formate.

BREVET 55396

Dosar nr. 65 207 Cl. int.: Col g 3/02
Data înregistrării: 7.12.1970 Cl.: 12 n, 3/02
Data publicării: 20.04.1970 C.Z.U.: 661.84
Autori: ing. Teodor Petruc, ing. Livia Popescu
Titular: Institutul de cercetări şi proiectări rafinării şi petrochimie—Ploieşti

Titlul: **Procedeu de recuperare din soluţii a cuprului folosit drept catalizator în sinteza acidului adipic**

Invenţia de faţă prezintă un procedeu de recuperare din soluţii a cuprului folosit drept catalizator în sinteza acidului adipic obţinut prin oxidarea cu acid azotic a ciclohexanolului, sau din soluţii de altă provenienţă, în care cuprul se găseşte sub formă solvită.

La sinteza acidului adipic, întreaga cantitate de cupru utilizat drept catalizator se regăseşte în lichidele mumă reziduale, ce constituie purja instalaţiei industriale.

Recuperarea acestui metal pune probleme dificile datorită prezenţei acizilor minerali de concentraţie ridicată şi a produselor organice, procedeele cunoscute impunînd dizolvări şi reprecipitări selective.

Procedeul prezentat de invenţie este caracterizat prin aceea că, soluţiilor mumă reziduale li se reduce aciditatea pînă la aproximativ 3% HNO_3 prin tratare cu soluţie de Na_2CO_3, se aduc apoi în contact cu fier metalic la o temperatură cuprinsă între 35 şi 50°C şi sub agitare prin barbotare de aer, realizînd schimbul de ioni în prezenţa acidului azotic şi a compuşilor organici existenţi.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:
— se lucrează cu soluţii ce provin direct din instalaţii;
— necesită consum redus de reactivi;
— necesită investiţii mici şi asigură o recuperare a cuprului de peste 97%.

BREVET Nr. 56397

Dosar nr. 70.456 Int. cl.: B 01 d 33/02
Data înregistrării: 07.04.1972 Cl.: 12 d, 15/01 12 d, 27
Data publicării: 16.03.1974 C.Z.U.: 66.066/067
Autori: ing. Niculae Gogoangă
Titular: Institutul de proiectări pentru industria chimică anorganică şi a îngrăşămintelor IPRAN — Bucureşti

Titlul: **Filtru de aer rotativ cu autocurăţire**

Invenţia se referă la un filtru de aer rotativ, cu autocurăţire, destinat purificării aerului necesar unor scopuri sanitare sau industriale.

Filtrul de aer, conform invenţiei, este constituit dintr-un tambur cilindric închis la un capăt şi deschis la celălalt capăt, a cărui suprafaţă laterală este alcătuită dintr-o serie de rigle pe care se află montată o plasă de sîrmă, ce constituie suportul unei mase filtrante prin care trece aerul de la exterior spre interior, capătul deschis al tamburului cilindric fiind susţinut de o roată cu spiţe montată pe un arbore orizontal, susţinut de nişte lagăre montate pe cîte un suport, rotirea lentă a tamburului cilindric fiind realizată de o roată de transmisie acţionată prin curele, sau printr-un lanţ, de către un electromotor, prin intermediul unui reductor de turaţie pentru curăţirea şi umezirea continuă a masei, în tot timpul funcţionării filtrului fiind utilizate două sau mai multe conducte orizontale dispuse paralel cu generatoarele tamburului cilindric, montate spre partea inferioară a acestuia,prevăzute cu o serie de duze, apa de spălare scurgîndu-se într-o cuvă care are evacuarea racordată la reţeaua de canalizare.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:
— eficienţă deosebită de reţinere a suspensiilor fine;
— autocurăţirea masei se realizează foarte eficient şi cu consum redus de masă filtrantă;
— funcţionează în flux continuu şi are o siguranţă în exploatare foarte bună;
— filtrul poate fi utilizat ca treaptă unică sau finală de epurare;
— simplitate constructivă, avantajoasă la montare şi întreţinere.

BREVET Nr. 56308

Dosar nr.: 65.701 Int. cl.: A 01 n 5/0011, A 01 n 21/02
Data înregistrării: 26.01.1971 Cl.: 45 l, 5/0011 45 l, 21/02
Data publicării: 26.02.1974 C.Z.U.: 632.95; 546/54
Autori: dr. biol. Dorina Marioara Cachiţă, dr. farm. IonicăApostol, biol. Gheorghe Popovici, fam. Gheorghe Mihăilescu, ing. Petre Romaşcanu, ing. Nicolae Grosu
Titular: Centrul de cercetări biologice - Cluj-Napoca

Titlul: **Stimulator de creşterea plantelor**

Invenţia se referă la un stimulator de creştere a plantelor, folosit la tratarea materialului semincer.

Stimulatorul de creştere a plantelor, conform invenţiei, lărgeşte gama substanţelor cunoscute (gibereline, imidele acizilor N-dimetilaminomaleic, 4-morfolinilmaleic etc.) prin aceea că, în scopul obţinerii unei activităţi biostimulatoare sporite, este constituit dintr-o soluţie apoasă a imidei acidului cetoglutaric, în concentraţie de 0,001—100 mg/l, cu $pH = 5$, cu care se îmbibă materialul semincer timp de 2—24 ore, înainte de însămînţare.

Invenţia prezintă avantajul că se realizează creşteri cuprinse între 22 şi 38% la producţia plantelor tratate cu soluţii apoase ale imidei acidului cetoglutaric.

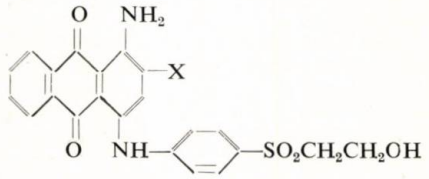
F. Urseanu, C. Tărăbăşanu-Mihăilă, L. Floru şi Veronica Zdrenţu

Coloranţi antrachinonici noi de dispersie pentru fibre poliesterice

Necesităţile mereu crescînde de coloranţi de dispersie, utilizaţi cu precădere la vopsirea fibrelor textile poliesterice, impun sintetizarea prin metode relativ simple a unui număr cît mai variat de produşi, de nuanţe diferite, care să prezinte afinităţi pentru materialul textil şi rezistenţe bune ale vopsirilor.

Dintre numeroasele clase de coloranţi de dispersie realizaţi în ultimii ani, o categorie importantă o constituie cei cu structură antrachinonică, remarcabili din punctul de vedere al proprietăţilor tinctoriale şi al paletei de culori.

În prezenta lucrare se sintetizează o serie de derivaţi noi de 1-amino-4-(4′-β-hidroxietilsulfonil) fenilaminoantrachinonă, cu următoarea formulă generală:

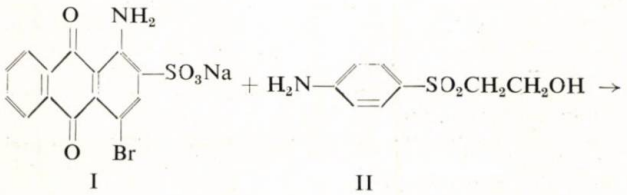


în care X = H, OCH_3, $OCH_2CH_2OCH_2CH_3$, $OCH_2CH_2NH_2$, în scopul utilizării lor drept coloranţi de dispersie la vopsirea ţesăturilor poliesterice. Grefarea diferitelor grupe alcooxi în poziţia 2 a restului de antrachinonă a avut drept scop îmbunătăţirea gradului de dispersare în apă a produselor şi creşterea afinităţii acestora faţă de fibră; totodată s-au urmărit modificările de culoare faţă de structura simplă, nesubstituită (X = H).

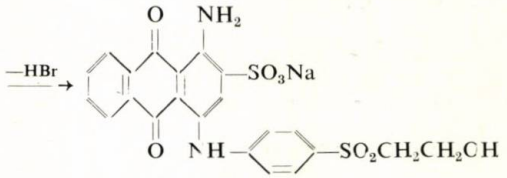
1. Sinteza derivaţilor de 1-amino-4-(4′-β-hidroxietilsulfonil) fenilaminoantrachinonă

Pentru sinteza coloranţilor cu structură 1-amino-4-(4′-β-hidroxietilsulfonil) fenilaminoantrachinonică, materia primă a constituit-o acidul 1-amino-4-(4′β-hidroxietilsulfonil) fenilaminoantrachinon-2-sulfonic III, căruia i s-a înlocuit grupa sulfonică cu substituenţi X, indicaţi mai sus.

1.1. *Sinteza acidului 1-amino-4-(4′-β-hidroxietilsulfonil) fenilaminoantrachinon-2-sulfonic (III)*



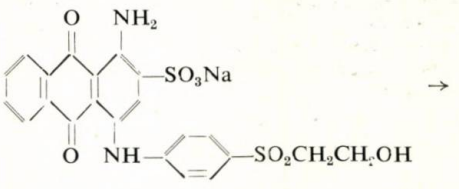
I II



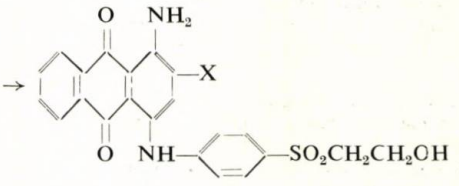
III

Compusul III a fost obţinut prin condensarea acidului 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonic I („acidul bromaminic") cu 4-amino-1-β-hidroxietilfenilsulfonă [1], în mediu apos alcalin (carbonat de potasiu) în prezenţă de praf de cupru şi sulfat de cupru drept catalizatori. Reacţia a fost efectuată după exemple asemănătoare de condensare a acidului bromaminic cu alte amine [2—4].

1.2. *Înlocuirea grupei sulfonice din acidul 1-amino-4-(4′-β-hidroxietilsulfonil) fenilaminoantrachinon-2-sulfonic*

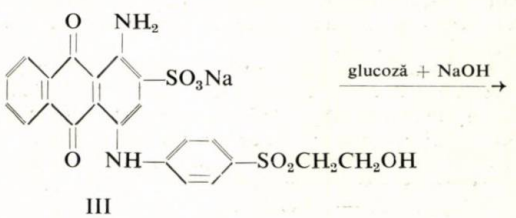


III

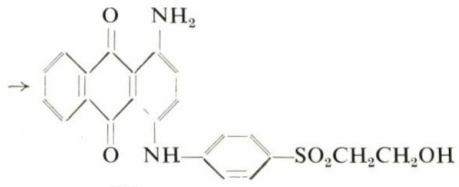


X = H (IV)
X = OCH_3 (V)
X = $OCH_2CH_2OCH_2CH_3$ (VI)
X = $OCH_2CH_2NH_2$ (VII)

1.2.1. *Înlocuirea grupei sulfonice cu hidrogen (X = H)*



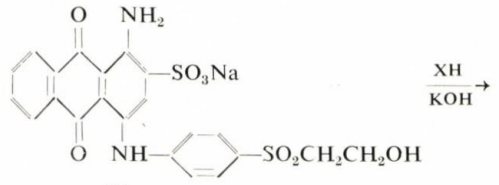
III



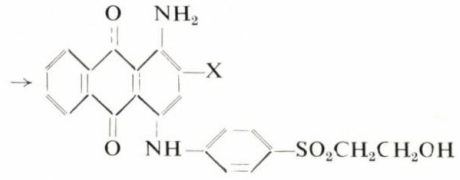
IV

Eliminarea grupei sulfonice din compusul III s-a efectuat prin fierbere în mediu apos cu glucoză și hidroxid de sodiu, asemănător cu alte procedee descrise în literatură [4,5].

1.2.2. *Inlocuirea grupei sulfonice cu grupă alcooxi* ($X = OCH_3$, $OCH_2CH_2OCH_2CH_3$, $OCH_2CH_2NH_2$)



III



$X = OCH_3$ (V)
$X = OCH_2CH_2OCH_2CH_3$ (VI)
$X = OCH_2CH_2NH_2$ (VII)

Reacția a avut loc prin încălzirea la 80°C a compusului III în soluție de hidroxid de potasiu în alcoolul corespunzător (metanol, etoxietanol, monoetanolamină), asemănător cu alte procedee descrise în literatură [3, 5, 6].

2. Partea experimentală

2.1. *Se încălzește la 85—90°C* un amestec format din 6,06 g (0,015 mol) acid bromaminic I, 2, 2 g K_2CO_3, 0,1 g cupru pulbere și 0,4 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în 60 ml apă, pînă la dizolvarea completă a acidului bromaminic; se adaugă apoi 6,03 g (0,03 mol) 4-amino-1-β-hidroxietilfenilsulfonă și se ridică temperatura la 95—98°C, unde se menține 10 ore. Culoarea masei se transformă treptat din roșie în violet-albăstruie.

Notă: Transformarea acidului bromaminic în produsul III se urmărește cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie Whatman nr. 3, în sistem ascendent, folosind drept solvent apa, iar ca eluent un amestec format din 100 p. butanol, 20 p. etanol, 44 p. apă și 1 p. soluție amoniac 25%; după o eluție timp de 0,5 h la 25°C s-au calculat R_f-urile compușilor: $R_f^{I} = 0{,}736$, $R_f^{II} = 0{,}747$.

După terminarea reacției de condensare se răcește masa la 80°C, se adaugă 15 ml HCl 36%, se încălzește 10—15 min la 80°C, apoi se răcește la 20°C, se diluează cu 50 ml apă și se salifiază cu clorură de sodiu. Produsul III, care la început are un aspect cleios, precipită în circa 15—20 min, prin răcire la 0—5°C; se filtrează, se spală cu 100 g NaCl 20% și se usucă la 30—40°C și la o presiune de 10 mm Hg. Se obțin circa 8 g produs III (conține și sare) ușor solubil în apă, de culoare violet-albastră.

2.2. *Se dizolvă 2 g compus III*, obținut anterior, într-o soluție formată din 0,8 g NaOH în 30 ml apă la 85—90°C, apoi se adaugă în 5 min o soluție fierbinte obținută din 1,2 g glucoză în 10 ml apă. Reacția se definitivează prin încălzire timp de 15 min la 95°C, apoi se răcește amestecul la 15—20°C, se neutralizează cu HCl concentrat la $pH = 6$—6,5 și se filtrează; se spală precipitatul brun cu 50 ml apă și se usucă la 30—40°C și la o presiune de 10 mm Hg, obținîndu-se 1,46 g produs IV (Randament 92% față de I).

2.3. *Într-o soluție formată din 5,6* g KOH în 20 ml CH_3OH se adaugă 2 g compus III (obținut la sinteza 2.1) și se încălzește amestecul la 80°C timp de 2,5 ore, pînă la dispariția lui III, lucru controlat cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie Whatman nr. 3, în sistem ascendent (solvent: N,N-dimetilformamidă, eluent: CH_3COOH 80%, hîrtie impregnată cu soluție 10% de 1-bromnaftalină în etanol; după o eluție de 0,5 h la 25°C, $R_f^{I} = 0{,}786$ și $R_f^{V} = 0{,}717$); culoarea masei se transformă din violet-albăstruie în bordo. După terminarea reacției se adaugă 40 ml apă și se antrenează alcoolul prin distilare, apoi se toarnă amestecul peste 60 ml apă rece, se neutralizează cu HCl concentrat, se filtrează precipitatul format, se spală cu 50 ml apă și se usucă la 30—40°C și la o presiune de 10 mm Hg. Se obțin 1,42 g produs V (Randament 83,8 față de I).

2.4. *Într-o soluție formată din 5,6 g* KOH în 25 ml etoxietanol se adaugă 2 g compus III (obținut la sinteza 2.1) și se încălzește amestecul la 80°C timp de 3,5 h; culoarea masei se transformă din violet-albăstruie în roșie, iar evoluția sintezei se urmărește cromatografic pe hîrtie ca la sinteza 2.3. ($R_f^{VI} = 0{,}428$). La sfîrșitul reacției amestecul se toarnă peste 150 ml apă, se neutralizează cu HCl concentrat, se filtrează, se spală precipitatul cu 100 ml apă și se usucă la 30—40°C și la o presiune de 10 mm Hg. Se obțin 1,57 g produs VI (Randament 82% față de I).

2.5. *Într-o soluție formată din 5,6 g* KOH în 22 ml monoetanolamină se adaugă 2 g compus III (obținut la sinteza 2.1) și se încălzește amestecul la 80°C timp de 2 h; culoarea masei se transformă din violet-albăstruie în roșie-albăstruie, iar evoluția reacției se urmărește cromatografic pe hîrtie, ca la sinteza 2.3 și 2.4. ($R_f^{VII} = 0{,}911$). După terminarea reacției se toarnă masa peste 100 ml apă, se neutralizează cu HCl concentrat, se filtrează precipitatul format, se spală cu 75 ml apă și se usucă la 30—40°C și la o presiune de 10 mm Hg. Se obțin 1,55 g produs VII (Randament 86,4% față de I).

3. Analize

Compușii analizați au fost în prealabil purificați prin recristalizare din N,N-dimetilformamidă și supuși analizelor cromatografică, spectrală și tinctorială.

Tabela 1

MAXIME DE ABSORBȚIE ÎN ULTRAVIOLET ȘI VIZIBIL

Compus	λ max, nm	lg ε_{max}	Compus	λ max, nm	lg ε_{max}
IV	290 486	4,234 3,507	VI	270 286 518 550	4,169 4,161 4,161 4,146
V	314 514 546 umăr 590 umăr	3,594 4,125 4,110 3,538	VII	318 342 510	3,979 3,130 3,282

Tabela 2

DETERMINĂRI CU FIBRELE POLIESTERICE VOPSITE

Compus	Culoarea	Rezistențe					
		lumina	apă rece	spălat la 40°C	transpirație		frecare
					acidă *p*H = 5,5	alcalină *p*H = 8,4	
IV	brun-gălbui 23—22	4—5	4—5/5/5	4—5/5/5	4—5/5/4—5	4—5/5/4—5	4—5
V	bordo 27—10	4—5	3—4/5/4—5	4—5/5/4—5	4—5/5/4—5	4—5/5/4—5	4
VI	roșu (strălucitor) 8—7	4—5	3—4/5/4—5	4—5/5/4—5	3—4/5/4	3—4/5/4	4—5
VII	roșu-albăstrui	4—5	4—5/5/4—5	5/5/5	4—5/5/4—5	4—5/5/4—5	4—5

3.1. *Analizele cromatografice* au fost efectuate pe hîrtie Whatman nr. 3, în sistem ascendent, la 25°C, urmărindu-se desfășurarea reacțiilor și controlîndu-se puritatea compușilor recristalizați; solvenții și eluenții utilizați au fost menționați la partea experimentală.

3.2. *Analiza spectrală*

Au fost înregistrate spectre de absorbție în ultraviolet și vizibil ale produșilor obținuți, cu un spectrofotometru UV-viz., Pye Unicam SP 1800.

S-au efectuat determinări în N,N-dimetilformamidă și s-au calculat coeficienții de extincție ε_{max}. Maximele de absorbție caracteristice λ_{max} și lg ε_{max} sînt prezentate în tabela 1.

3.3. *Analiza tinctorială*

Compușii 1-amino-4-(4′-β-hidroxietilsulfonil) fenilaminoantrachinonici sintetizați au fost utilizați drept coloranți de dispersie pentru fibrele poliesterice „Terom".

Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabela 2. Culorile au fost definite după C. I. Hue Chart [7].

Vopsirile se disting prin proprietăți bune, în special printr-o bună afinitate față de materialul textil vopsit.

4. Concluzii

Coloranții de dispersie cu structură 1-amino-4-(4′-β-hidroxietilsulfonil) fenilaminoantrachinonici noi sintetizați au fost obținuți pornindu-se de la materii prime accesibile, acid bromaminic și 4-amino-1-β-hidroxietilfenilsulfonă, printr-o succesiune de reacții ușor de realizat.

Vopsirile pe fibrele poliesterice și spectrele de absorbție în vizibil arată o bună concordanță între culorile văzute și valorile maximelor de absorbție.

Din analiza rezistențelor determinate pe mostrele vopsite se poate aprecia că noile produse realizate pot prezenta interes aplicativ, lărgind astfel gama coloranților de dispersie cu nuanțe de brun și roșu, utilizate la vopsirea fibrelor sintetice poliesterice.

Bibliografie

1. Baker, B. R. și Queny, M. V. J. Org. Chem., **15**, 1950, p. 413.
2. * * * Brevet RFG 1 154 892, 1959; Ref. Zhur. Khim., 1963, nr. 4, H. 120.
3. Sanielevici, H., Reichel, J. și Floru, L. Rev. Chim. **20**, nr. 12, 1969, p. 717.
4. Urseanu, F. și Preoteasa, M. Rev. Chim. **22**, nr. 10, 1971, p. 583.
5. Urseanu, F., Drăghici, C., Vintilă, R. și Sliam, E. Rev. Roumaine de Chimie **18**, nr. 6, 1973, p. 1 019.
6. * * * FIAT 1313, II, p. 202.
7. * * * C.I. Hue, Indication Chart, American Association of Textile, Chemists and Colourists. Lowell Textile Institute. Lowell. Massachussets, U.S.A.

Romaniţa Dobre şi I. Drimuş

Săruri ale ciclohexilaminei

I. Boraţi şi fosfaţi

Boraţii şi fosfaţii de ciclohexilamină fac parte din categoria substanţelor preconizate a se utiliza ca inhibitori volatili de coroziune deoarece conţin în structura lor cationul de ciclohexilamoniu şi anionii derivaţi de la acidul ortofosforic sau boric substanţe care fiecare în parte manifestă proprietăţi de protecţie [1, 2, 4, 5]. Actualmente, distrugerile de material metalic datorită coroziunii atmosferice sînt atît de mari, încît se impune studiul din toate punctele de vedere a unor substanţe care pot duce la o reducere totală sau parţială a fenomenelor de coroziune atmosferică în diferite condiţii, fapt ce reclamă o continuă lărgire a gamei de inhibitori de coroziune.

Lucrarea de faţă îşi propune prezentarea principalelor proprietăţi fizice ale boraţilor şi fosfaţilor de ciclohexilamină, substanţe care au fost sintetizate printr-o serie de metode propuse de autori.

Date experimentale

În literatură sînt cunoscute substanţe derivate de la acidul boric respectiv ortofosforic cu structură complexă, de multe ori nestoichiometrică care rezultă în cea mai mare parte prin interacţiunea acizilor sau anhidridelor acide cu diferite amine [1—5]. Aceste substanţe sînt utilizate ca adaosuri în vopsele şi în diferitele peliculogene, în vederea îmbunătăţirii caracteristicilor anticorozive ale acestora. Utilizarea acestor substanţe se face la ora actuală empiric fără să existe cunoştinţele ce fac legătura dintre proprietăţile fizice ale acestora şi domeniile lor de utilizare. După cum rezultă din datele analitice prezentate în tabela 1, substanţele sintetizate de noi au o puritate ridicată şi determinările efectuate pe ele se pot considera constante fizice.

S-au determinat următoarele constante fizice:

1. Solubilitatea.
2. Densitatea soluţiilor apoase.
3. Puncte de topire.
4. *p*H-ul soluţiilor apoase.
5. Indici de refracţie pentru soluţii apoase.

1. *Determinări de solubilitate*

S-au executat următoarele tipuri de determinări:

a. În solvenţi puri.

b. În amestecuri de solvenţi.

c. Variaţia solubilităţii în apă în funcţie de temperatură.

a. Determinările de solubilitate în solvenţi puri s-au executat prin utilizarea unor metode clasice [6], iar datele experimentale obţinute se găsesc înscrise în tabela 2.

Din datele experimentale obţinute se observă că boraţii manifestă cea mai ridicată solubilitate în acetonă şi toluen şi cea mai scăzută în ortoxilen, iar pentru fosfaţi valorile maxime de solubilitate se întîlnesc în apă şi etanol, iar cele mai scăzute în benzen. Valorile obţinute nu au o variaţie liniară în raport cu numărul de grupări de ciclohexilamoniu din moleculă; există chiar situaţii cînd sărurile monobazice şi cele neutre, deci cu număr diferit de radicali ciclohexilamoniu în moleculă, manifestă solubilităţi destul de apropiate ca valoare.

b. Determinarea solubilităţii în amestecuri de solvenţi a fost efectuată pentru a se putea urmări modul în care influenţează interacţiunea dintre doi solvenţi asupra capacităţii de solubilizare. Datele experimentale obţinute se găsesc înscrise în tabela 3.

Valorile obţinute arată că solubilitatea în amestecuri de solvenţi este cu mult mai ridicată decît în solvenţi puri. Studiul s-a executat astfel încît s-au realizat amestecuri fie între solvenţii care asigură cele mai ridicate solubilităţi, fie din cei care asigură cele mai scăzute solubilităţi. Din datele experimentale se observă că pentru boratul monobazic de ciclohexilamină nu s-au efectuat determinări în amestecuri de solvenţi, deoarece în urma datelor preliminare s-a observat că acestea, respectiv amestecurile de solvenţi, nu asigură o solubilitate mai ridicată decît solvenţii puri. Din analiza datelor experimentale se preconizează pentru diferitele utilizări ale fosfaţilor şi boraţilor de ciclohexilamină folosirea lor sub formă de soluţii realizate în amestecuri de solvenţi, aceasta de sigur în limitele impuse de tehnologia respectivă.

c. Fosfaţii şi boraţii de ciclohexilamină se preconizează a se utiliza ca inhibitori volatili de coroziune la diferite temperaturi şi din acest motiv este necesar a se cunoaşte modul în care variază solubilitatea cu temperatura. Determinările au fost executate în soluţii apoase deoarece în cea mai mare parte problemele de coroziune atmosferică se datoresc prezenţei unei umidităţi excesive în mediul ambiant. Valorile experimentale obţinute referitoare la variaţia solubilităţii cu temperatura se găsesc înscrise în figurile 1 şi 2.

Din figura 1 se observă că în cazul boraţilor de ciclohexilamină solubilitatea pînă la temperatura de 60°C nu este funcţie de numărul grupelor ciclohexilamoniu din moleculă. Numărul grupelor organice din moleculă influenţează direct solubilitatea în apă numai la temperaturi superioare celei de 60°C cînd apar şi diferenţe mari valorice funcţie de structura sării.

Tabela 1

Substanța	Azot aminic total, %		Azot aminic primar, %		Azot total Kjeldahl, %		A, %	
	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat
Borat monobazic de ciclohexilamină	8,66	8,69	8,63	8,69	8,76	8,69	6,87	6,83
Borat bibazic de ciclohexilamină	10,66	10,76	10,69	10,76	10,90	10,76	4,01	4,15
Borat neutru de ciclohexilamină	11,55	11,69	11,47	11,69	11,82	11,69	2,79	3,00
Fosfat monobazic de ciclohexilamină	6,90	7,10	6,82	7,10	7,24	7,10	15,57	15,73
Fosfat bibazic de ciclohexilamină	9,38	9,46	9,28	9,46	9,75	9,46	10,63	10,47
Fosfat neutru de ciclohexilamină	10,48	10,60	10,39	10,60	10,83	10,60	7,56	7,84

A % reprezintă anionul
Valorile date sînt rezultatul medierii a trei dozări executate pe același produs

Tabela 2

Substanța	Solubilitatea, g substanță/100 ml solvent						
	apă	acetonă	benzen	toluen	metanol	etanol	*o*-xilen
Borat monobazic de ciclohexilamină	15,0	25,0	×	38,0	×	18,0	10,0
Borat bibazic de ciclohexilamină	9,2	22,0	×	30,0	×	14,0	7,0
Borat neutru de ciclohexilamină	17,0	25,0	×	32,0	×	11,0	5,0
Fosfat monobazic de ciclohexilamină	8,0	6,0	0,3	1,2	12,0	16,0	3,0
Fosfat bibazic de ciclohexilamină	6,8	7,4	0,9	1,4	10,0	18,0	1,6
Fosfat neutru de ciclohexilamină	7,4	3,8	0,3	2,6	5,8	10,3	0,8

Pozițiile notate cu × indică o solubilitate scăzută în solventul respectiv

Tabela 3

Substanța	Solvent *A* în *B*	Solubilitate, g substanță/100 ml solvent							
		Procente volumice *A* în amestec							
		0	20	25	33,3	50	66,6	75	80,0	100
Borat bibazic de ciclohexilamină	apă în acetonă	22,0	23,7	23,5	23,0	18,0	18,0	16,0	15,0	9,0
Borat neutru de ciclohexilamină	apă în acetonă	25,0	27,1	26,3	24,2	16,0	22,5	20,0	17,3	17,0
Fosfat monobazic de ciclohexilamină	apă în acetonă	6,0	5,2	5,8	6,1	6,2	6,9	7,2	7,5	8,0
	etanol în apă	8,0	10,3	10,1	9,3	7,6	13,2	14,0	14,6	16,0
	metanol în apă	8,0	7,6	8,2	9,2	10,3	11,0	11,2	11,6	12,0
Fosfat bibazic de ciclohexilamină	apă în acetonă	7,4	7,5	7,2	7,0	6,8	7,0	6,9	6,7	6,8
	etanol în benzen	0,9	5,1	6,5	7,3	10,2	12,2	13,4	14,2	18,0
	metanol în benzen	0,9	3,1	3,8	4,2	5,3	7,0	7,4	8,0	10,0
Fosfat neutru de ciclohexilamină	apă în acetonă	3,8	3,6	4,1	4,7	5,2	6,4	6,8	7,3	7,4
	etanol în apă	7,4	7,5	7,8	8,3	8,9	9,0	9,9	10,0	10,3
	metanol în benzen	0,3	1,2	1,7	2,1	2,9	3,8	4,6	4,8	5,8

În cazul fosfaților de ciclohexilamină (fig. 2) se observă variații în limite destul de mici a solubilității în funcție de temperatură. Structura sării influențează solubilitatea acesteia în apă, observîndu-se că cele mai ridicate valori se înregistrează pentru fosfatul monobazic și cele mai scăzute pentru fosfatul bibazic de ciclohexilamină. Dacă avem în vedere posibilitățile apei de a forma legături cu atomii de hidrogen existenți în structura moleculei dizolvate, apare normală solubilitatea ridicată la fosfatul monobazic dar este oarecum inexplicabilă solubilitatea mai ridicată a fosfatului neutru în raport cu cel bibazic, ceea ce ne îndreptățește să emitem ideea apariție unor altor forțe participante la procesul de dizolvare.

2. *Determinarea densității soluțiilor apoase de borați și fosfați de ciclohexilamină*

Borații și fosfații de ciclohexilamină au fost studiați sub formă de soluții apoase, deoarece sub această formă se întîlnesc cel mai des. Determinările de densitate s-au executat cu ajutorul balanței Mohr-Westphall [6] la o temperatură constantă de 25°C. Datele experimentale obținute se găsesc înscrise în figurile 3 și 4.

Datele obținute arată că, în general, există variații mici de densitate, chiar dacă se utilizează limite-largi de concentrații a soluțiilor apoase, iar diferențele de densitate înregistrate în funcție de structura fos-

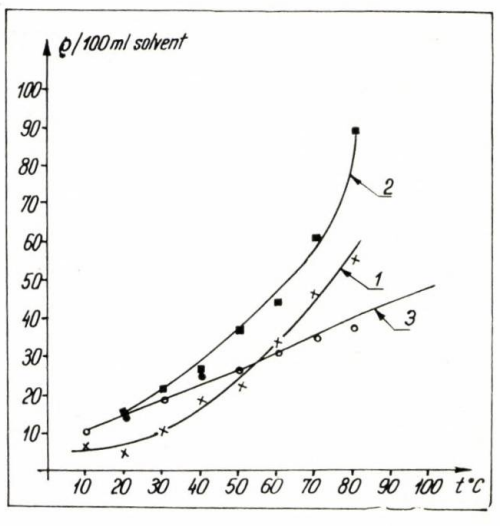


Fig. 1. Variația cu temperatura a solubilității în apă la borații de ciclohexilamină:
1 — boratul monobazic de ciclohexilamină; *2* — boratul bibazic de ciclohexilamină; *3* — boratul neutru de ciclohexilamină.

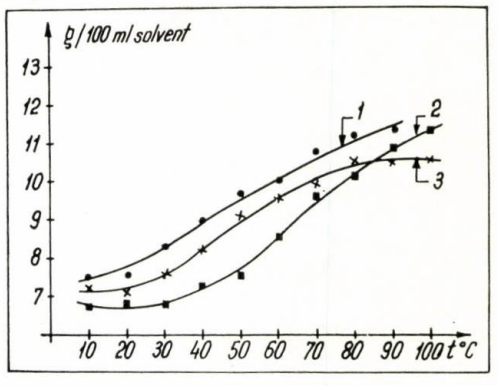


Fig. 2. Variația cu temperatura a solubilității în apă la fosfații de ciclohexilamină:
1 — fosfatul monobazic de ciclohexilamină; *2* — fosfatul bibazic de ciclohexilamină; *3* — fosfatul neutru de ciclohexilamină.

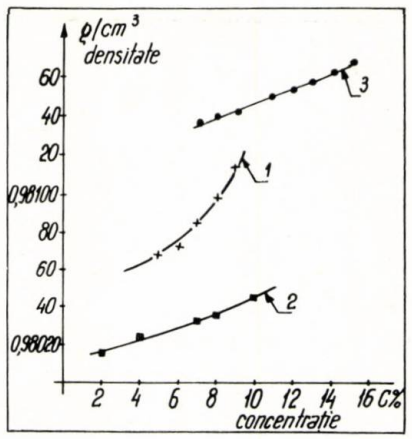


Fig. 3. Variația cu concentrația a densității soluțiilor apoase de borați ai ciclohexilaminei (temperatura 25°C): *1* — borat bibazic de ciclohexilamină; *2* — borat monobazic de ciclohexilamină; *3* — borat neutru de ciclohexilamină.

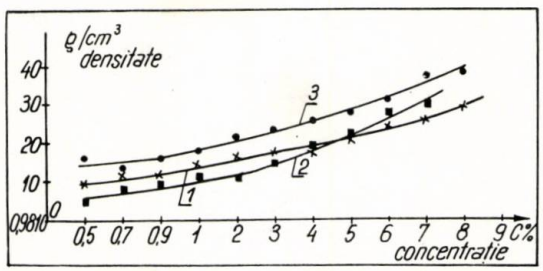


Fig. 4. Variația cu concentrația a densității soluțiilor apoase de fosfați ai ciclohexilaminei (temperatura 25°C): *1* — fosfat monobazic de ciclohexilamină; *2* — fosfat bibazic de ciclohexilamină; *3* — fosfat neutru de ciclohexilamină.

faților spre deosebire de cele obținute pentru borați sînt neînsemnate. În cazul boraților de ciclohexilamină (fig. 3) se observă diferențe destul de mari în funcție de structura sării și se remarcă faptul că densitatea crește odată cu mărirea numărului de grupe ciclohexilamoniu din moleculă.

Se remarcă de asemenea că, în comparație cu densitatea apei la 20°C care este 0,9970 g/cm³ [6], densitatea fosfaților și boraților scade. Fenomenul respectiv se poate explica prin disocierea (hidroliza) sărurilor în apă cu formarea de acid boric respectiv fosforic alături de ciclohexilamină. Densitățile soluției de acid fosforic respectiv boric în apă fiind relativ scăzute [7], iar ciclohexilamina avînd o densitate mică [8] este de așteptat ca soluțiile respective să înregistreze scăderi de densitate în raport cu densitatea apei.

Fenomenul apare destul de pregnant la concentrații mici atunci cînd gradul de disociere este foarte mare tinzînd chiar către valoarea 1 dar pe măsura stabilirii unui echilibru între moleculele disociate și cele nedisociate densitatea variază în limite destul de mici. Fenomenul descris nu este determinat direct experimental dar rezultă indirect din datele de densitate ale soluțiilor apoase.

3. *Determinarea punctului de topire*

Punctul de topire al substanțelor respective a fost determinat prin metode obișnuite, iar datele obținute se găsesc înscrise în tabela 4.

Tabela 4

Substanța	Punctul de topire, °C
Borat monobazic de ciclohexilamină	110,1
Borat bibazic de ciclohexilamină	114,2
Borat neutru de ciclohexilamină	116,8
Fosfat monobazic de ciclohexilamină	101,2
Fosfat bibazic de ciclohexilamină	111,2
Fosfat neutru de ciclohexilamină	111,0

Valorile pentru punctul de topire arată că acesta crește direct proporțional cu greutatea moleculară a substanței.

4. *Determinarea pH-ului soluțiilor apoase*

Determinările au fost efectuate prin metode clasice, iar datele experimentale obținute se găsesc înscrise în tabela 5.

Se observă că *p*H-ul soluțiilor apoase crește din domeniul slab acid în cel slab bazic, iar micile variații de *p*H în jurul valorii de 7 permit să se tragă concluzia că acțiunea inhibitoare a acestor substanțe se datorește tocmai posibilităților de a realiza o valoare neutră de *p*H în mediile agresive cu o umiditate ridicată [9].

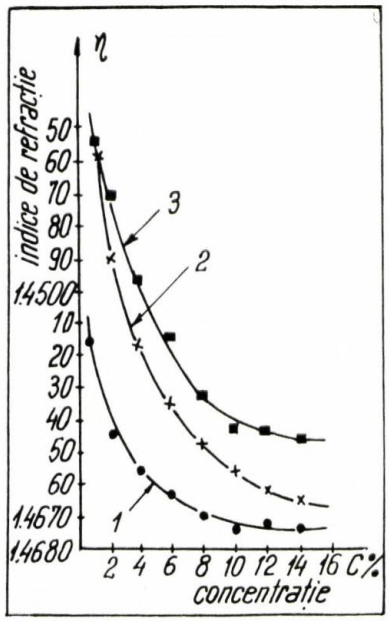
5. *Determinarea indicelui de refracție*

S-au executat determinări de indice de refracție cu ajutorul unui refractometru de tip Abbé. Determinările au avut drept scop stabilirea modului în care variază indicele de refracție cu temperatura și concentrația pentru soluțiile apoase de borați și fosfați de ciclohexilamină. Datele experimentale obținute se găsesc înscrise în figura 5 a-f.

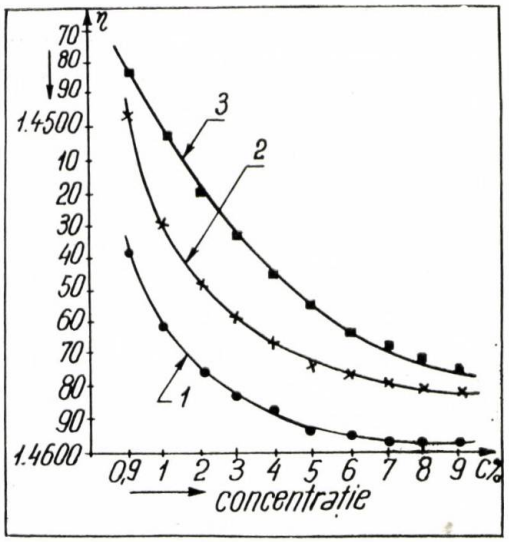
Din valorile determinate se observă că indicele de refracție variază aproximativ liniar cu concentrația, aceasta în conformitate cu datele generale de literatură [10]. Datele experimentale obținute pentru valorile de indici de refracție permit executarea unor determinări rapide de concentrație pentru soluțiile apoase ale acestor substanțe.

Tabela 5

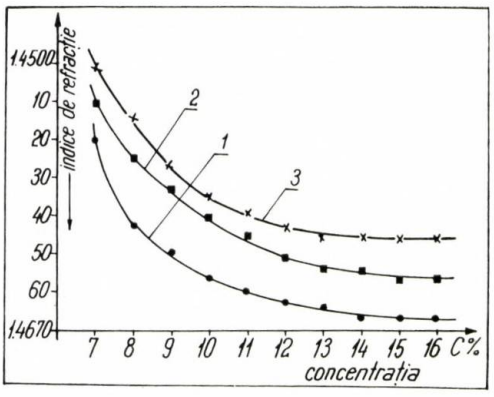
Substanța	*p*H la 25°C al soluției apoase saturate
Borat monobazic de ciclohexilamină	6,5
Borat bibazic de ciclohexilamină	6,8
Borat neutru de ciclohexilamină	6,2
Fosfat monobazic de ciclohexilamină	7,2
Fosfat bibazic de ciclohexilamină	7,5
Fosfat neutru de ciclohexilamină	7,6



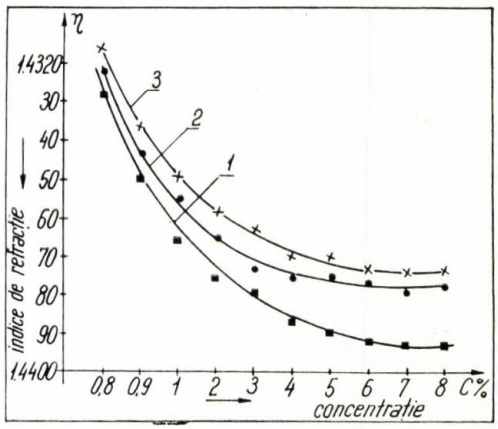
a.



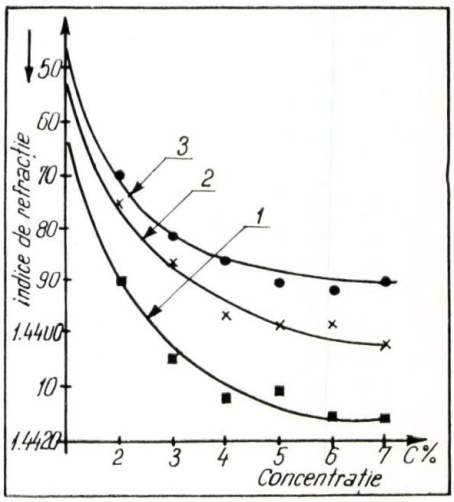
b.



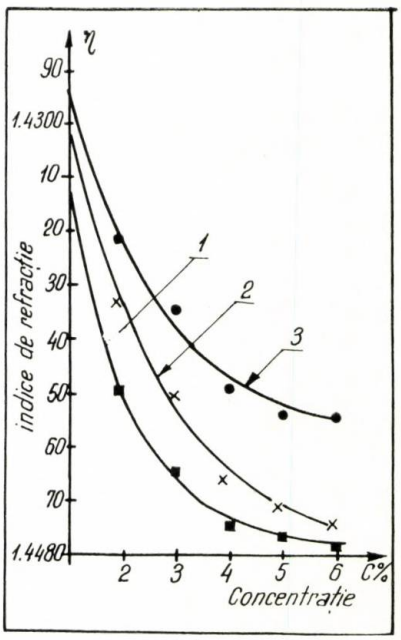
c.



d.



e.



f.

Fig. 5. Variația indicelui de refracție cu temperatura și concentrația a următoarelor substanțe:
a — borat monobazic de ciclohexilamină; *b* — borat bibazic de ciclohexilamină; *c* — borat neutru de ciclohexilamină; *d* — fosfat monobazic de ciclohexilamină; *e* — fosfat bibazic de ciclohexilamină; *f* — fosfat neutru de ciclohexilamină:
1 — curbe trasate la 25°C; 2 — curbe trasate la 40°C; 3 — curbe trasate la 50°C.

Se remarcă de asemenea că, în comparație cu valoarea indicelui de refracție al apei distilate la 25°C care este 1,3325 [6], indicii de refracție pentru borații și fosfații de ciclohexilamină sînt mai ridicați. Se cunoaște că valorile indicilor de refracție sînt coroborate cu cele ale densităților și deci fenomenele semnalate la prezentarea densității soluțiilor apoase se înregistrează și pentru valorile indicilor de refracție.

Valorile ridicate ale indicilor de refracție se datorează în mare parte disocierii intense a sărurilor studiate. Față de valoarea indicelui de refracție al apei pure chiar și cele mai mici cantități de substanță introdusă pot duce la variații mari ale indicilor de refracție, datorită complexității sistemului format din: molecule de sare nedisociate, cationi și anioni hidratați sau nehidratați, acidul corespunzător sării și amina din structura respectivă, asociate sau nu cu molecule de apă.

De asemenea trebuie să se aibă în vedere în această discuție faptul că ciclohexilamina la 14°C are indicele de refracție 1,4605 [8] deci cu mult mai ridicat decît al apei distilate.

Datorită numărului mare de componente de sistem este desigur probabil ca indicele de refracție al soluției apoase să fie modificat comparativ cu cel al apei, fenomen observat și în cazul determinărilor de densitate.

Concluzii

S-au determinat o serie de constante fizice ale boraților și fosfaților de ciclohexilamină (solubilitate în diverși solvenți și amestecuri de solvenți, densitate a soluțiilor apoase, punct de topire, *p*H-ul soluțiilor apoase și indicii de refracție a acestora).

Caracteristicile fizice studiate s-au axat pe următoarele idei:

— posibilitatea obținerii în mod rapid a unor date legate de proprietățile fizice ale acestor substanțe;
— stabilirea unor valori utile în legătură cu folosirea acestor substanțe ca inhibitori volatili de coroziune dar și ca inhibitori pentru diversele medii agresive lichide;
— obținerea unor date care să permită tragerea ulterioară a unor concluzii referitoare la mecanismul de acțiune al acestor substanțe ca inhibitori de coroziune.

Bibliografie

1. * * * Brevet Franța nr. 1 426 694, 1966.
2. * * * Brevet Franța nr. 1 351 935, 1965.
3. * * * M. Kuhu Deutsche Farben Zeitschrift 25, 6—8, 1971, p. 259
4. * * * Brevet R. F. Germania nr. 1 142 673, 1963.
5. * * * Brevet Franța nr. 1 369 898, 1964.
6. * * * Manualul chimistului, București, Editura Agir, 1948, vol. 1, p 835 și 802.
7. * * * Manualul Inginerului Chimist București, Editura Tehnică, 1952, vol. 2, p. 1078, 1079
8. * * * Manualul Inginerului Chimist București, Editura Tehnică 1973, vol. 2, ed. 2-a, p. 321,
9. Kohler, M. și Braun, W. Combustion, 25, nr. 7, 1954, p. 55.
10. Wagner, B. Tabellen zur Ermittelung des Prosentgehaltes wäsriger Lösungen mit Hilfe des Eintauchrefraktometers, Ediția 4-a, VEB, Fischer G. Jena, 1955.

▲ ▲ ▲

RECENZIE

Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage. Band 13, Borverbindungen, Teil 1. (Gmelin) **Manual de chimie anorganică,** completare la ediția a 8-a, vol. 13. Combinațiile borului (Partea I), Springer-Verlag, Berlin. Heidelberg. New-York, 1974, X + 331 p, cu 48 fig., format 250 × 147 mm.

Volumul referitor la combinațiile borului, partea I-a, se referă la trei clase de compuși: combinațiile binare ale borului cu azotul, heterociclii B-N-C, combinații polimere B-N.

Primul capitol — combinații binare ale azotului — începe cu prezentarea nitrurii de bor, cel mai important compus din această clasă. Sînt descrise: formarea și obținerea nitrurii de bor, cu indicarea datelor termodinamice de obținere și a constantelor de moleculă, proprietățile structurale și cristalografice, mecanice și termice, magnetice și electrice, optice, chimice etc. Ținînd seama de multitudinea de lucrări publicate cu referire la acest compus, în ceea ce privește aspectele teoretice, stabilirea datelor fizice, posibilitățile de reacții etc., descrierea nitrurii de bor ocupă aproximativ a patra parte din volum.

Mai sînt menționate o nitrură de bor mai săracă în azot și triazida de bor.

Al doilea capitol — heterociclii B-N-C-începe practic cu indicații de nomenclatură a combinațiilor, bazată pe nomenclatura IUPAC. Alegerea acestei teme ca introducere în capitol este justificată de neconcordanța în nomenclatură a combinațiilor heterociclice B-N-C cauzată de specificul legăturii B-N, a cărei natură nu este pînă în prezent perfect descrisă.

În continuare sînt descriși diferiți azo-bora-cicloalcani și benzo-azo-cicloalcani, precum și o serie de sisteme ciclice nesaturate, cu accentuarea aspectelor privind metodicele de preparare și a structurii moleculelor și spectrelor vibraționale RMN și de masă.

Capitolul următor — combinații polimer B-N- începe cu indicații de nomenclatură, din aceleași considerente avute la capitolul precedent. Restul materialului din capitol este axat aproape total de descrierea polimerilor liniari cu legături B-N extra și intraanulare: poliimino și poliamino-borani, polimeri cu diferite secvențe în catenă, catene cu cicluri borafinice, cu sisteme ciclice B-N trivalente și tetravalente etc.

Bibliografia lucrării cuprinde indicații apărute pînă în anul 1972 și uneori, chiar în acest an.

Prefața, tabla de materii și titlurile din text sînt date și în limba engleză.

CRONICĂ

Al doilea simpozion internațional «separări termice»

Între 9 și 12 septembrie 1974 s-a desfășurat la Dresda al doilea simpozion internațional « Separări Termice », o dată cu sesiunea anuală de inginerie chimică, organizată de « Kammer der Technik » din Republica Democrată Germană. La această întîlnire au participat cadre didactice, cercetători și specialiști din 11 țări, printre care, pentru prima dată și țara noastră. Lucrările simpozionului s-au desfășurat în cinci secțiuni, după ce într-o ședință plenară s-au prezentat trei lucrări de interes general, privind complexibilitatea ingineriei chimice cu tehnologia construcției de aparatură chimică (E. Pasold, VVB Chemieanlagen, Leipzig), probleme actuale ale tehnologiei chimice (P. G. Romankow, institutul « Lensoviet, Leningrad) și probleme ale tehnologiei chimice legate de ocrotirea mediului (M. Schubert, Institutul politehnic din Dresda).

În secțiunea A au fost cuprinse lucrările privind transferul de masă între lichid și vapori. Discuțiile purtate au subliniat interesul pentru studiul transferului de masă în sisteme ternare (lucrări de H. Dietz și colectivul de la Institutul « Carl Schorlemmer » Leuna — Merseburg, A. Vogelpohl, Institutul politehnic din Karlsruhe, R.F.G.), pentru talerele de construcție specială, cu mare eficacitate (G. P. Solomacha și colectivul din Institutul pentru aparatură chimică din Moscova și O.S. Cehov din același institut), precum și pentru lucrările care au tratat modelarea coloanelor de rectificare a amestecurilor multicomponente (D. D. Sykov, W. E. Bogoslovski, U.R.S.S.). Mai multe lucrări au analizat posibilitățile actuale de utilizare a umpluturilor de mare eficacitate și a procesului de separare prin rectificare, în comparație cu alte procese de separare (L. Krell, K. F. Dübner, S. Weiss din R.D.G. și R. Billet de la BASF-Ludwigshafen, R.F.G.)

Secțiunea B a fost consacrată, de asemenea, fundamentării proceselor de separare prin rectificare, fiind prezentate mai multe lucrări privind dinamica procesului (J. Kardos, K. Gröger, H.-V. Adolphi, G. Schober și colective de cercetare din R.D.G.), calculul echilibrelor lichid-vapori pentru sisteme multicomponente și în domeniul presiunilor înalte (E. Hála, Academia de științe a R. S. Cehoslovace, S. Haufe, H. D. Müller, Centrul de cercetări pentru aparatură chimică din Dresda). La această secțiune a participat ca invitat F. Gothard, din cadrul ICPRP-Ploiești, cu lucrarea « Calculul echilibrelor lichid-vapori din călduri de amestecare » o lucrare prezentată de E. Donth de la VEB Leuna, uzinele « W. Ulbricht », a scos în evidență ponderea erorilor asupra constantelor fizice și a datelor de echilibru folosite la proiectarea instalațiilor. Trei studii ample au tratat posibilitățile de calcul în domeniul amestecurilor multicomponente, prin metoda componenților-cheie (H. Sichtig, B. Götschel, Gh. Döschner, Combinatul petrochimic Schwedt).

Secțiunea C a avut ca obiect tehnica reacțiilor chimice, sub aspectele de cinetică (C. Bode, K. Hertwig, R. Kilian, R. Thiele din R.D.G.), conducerea reacțiilor în sisteme polidisperse (K. Hertwig, M. Born din R.D.G.), modelarea și optimizarea reactoarelor (R. Adler, M. Grauer, K. Kaplick, din R. D. Germană).

În secțiunea D au fost tratate probleme de amestecare, fiind prezentate lucrări bazate pe un bogat material experimental de colective din R. D. Germană (H. J. Henzler, H. Weissgräber, G Langhans) privind fluctuațiile de compoziție (H. J. Henzler), studii hidrodinamice în sisteme bifazice (H. O. Möckel), dispersia gazelor în cîmpuri turbulente (E. Wolter).

Secțiunea D a fost consacrată transferului termic în procese de uscare (K. E. Militzer, E. Klose, R. Arnold, A. Bahr, W. Neidel, W. Maltry J. Dräger, H. J. Schulz, H. Hüller, W. Richter și colective din R. D. Germană), prezentîndu-se lucrări teoretice cu scopuri aplicative în industria chimică și în agricultură.

Secțiunea E a fost consacrată problemelor mediului înconjurător, fiind tratate în lucrări ample metode de prevenire a emisiunilor de substanțe nocive în industria chimică (P. Peklo, K. L. Enders, P. Althof din R. D. Germană), probleme de control al proceselor, sub aspectul protecției mediului înconjurător (K. Schwabe, R. D. Germană), metode de reducere a zgomotului (R. Junghans, R. D. Germană).

Secțiunea F, consacrată de asemenea tehnologiei reacțiilor chimice, a cuprins lucrări privind proiectarea instalațiilor complexe, analiza sistemelor, sinteza modelelor și aplicarea modelării în studiul proceselor chimice (E. Zetzsche, W. Klöden, J. Deschner și colective din R. D. Germană, G. M. Ostrowskij și colaboratori din institutul „Karpov" din Moscova).

Întîlnirea, foarte bine organizată, a lărgit posibilitățile de cunoaștere reciprocă a realizărilor recente din domeniul ingineriei proceselor de separare, iar discuțiile, numeroase și multilaterale, continuate și în pauze și după ședințe, au scos în evidență noi căi de cercetare, fiind totodată puncte de plecare pentru numeroase cercetări comune, înlesnite de cunoașterea reciprocă directă a participanților.

Gh. Tudorache, M. Floarea, şi E. Sufană

Cationiţi anorganici pe bază de fosfor şi metale tetravalente

Răşinile schimbătoare de ioni prezintă o serie de inconveniente, deoarece se alterează la temperaturi ridicate (peste 150°C), sub influenţa radiaţiilor ionizante şi a agenţilor chimici oxidanţi [1].

În ultimii ani un mare număr de cercetători, au studiat proprietăţile de schimb ionic ale unor săruri obţinute din acizi polibazici şi cationi polivalenţi, cum ar fi fosfaţii, tungstaţii, cromaţii, molibdaţii, arseniaţii de: zirconiu, thoriu, titan, staniu, stibiu [2—5].

Aceste săruri insolubile în majoritatea reactivilor, rezistente la temperaturi ridicate şi doze înalte de radiaţii ionizante, posedă interesante proprietăţi de schimb ionic, putînd fi folosite la dezactivarea apelor reziduale din industriile radiochimice, la concentrarea microcantităţilor de radioelemente, la separarea izotopilor radioactivi, în cataliza prin schimb ionic etc. [6—7].

Din categoria schimbătorilor de ioni anorganici, pe bază de fosfor şi metale tetravalente cel mai mult au fost studiaţi cei pe bază de fosfor şi zirconiu [8—10].

Lucrarea de faţă se ocupă de cationiţi anorganici pe bază de fosfor-staniu şi fosfor-titan, despre care există mai puţine informaţii în literatura de specialitate.

Partea experimentală

Au fost sintetizate cîte două probe de cationiţi anorganic ipe bază de fosfor-titan (Ti_A — P şi Ti_B — P) şi pe bază de fosfor-staniu (Sn_A — P şi Sn_B — P) după metodele propuse de Jean Piret [11—12].

Cationiţilor sintetizaţi li s-au determinat capacităţile de schimb ionic pentru diferiţi cationi (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}) în condiţii statice.

Rezultatele sînt prezentate în tabela 1 din care se constată că cele mai bune proprietăţi de schimb ionic le posedă cationiţii Ti_A — P şi Sn_B — P.

Pentru a determina starea fizică a probelor de cationiţi anorganici sintetizaţi, s-au făcut analize cu ajutorul unui microscop electronic cu baleaj.

Parametrii stabiliţi au fost:

— distanţa de lucru între obiectiv şi probă, 24 mm;
— tensiunea de accelerare a electronilor între filament şi probă, 25 kV;
— unghiul între fascicolul de electroni şi probă, $\alpha = 45°$.

Tabela 1

CAPACITĂŢILE DE SCHIMB ALE CATIONIŢILOR PE BAZĂ DE FOSFOR—TITAN ŞI FOSFOR—STANIU

Ionul de schimb.	Ti — P		Sn — P	
	Ti_A — P mval/g	Ti_B — P mval/g	Sn_A — P mval/g	Sn_B — P mval/g
Na^+	0,418	0,374	0,68	0,86
K^+	1,15	0,744	1,41	1,54
Ca^{2+}	0,44	0,24	0,51	1,02
Mg^{2+}	0,39	0,16	0,75	1,17
Sr^{2+}	1,59	1,07	1,78	2,70
Cu^{2+}	1,04	0,96	0,78	1,23
Zn^{2+}	0,65	0,38	0,57	1,08
Co^{2+}	0,22	0,16	0,98	1,62
Ni^{2+}	0,14	0,53	0,64	0,75
Fe^{3+}	0,65	0,25	1,33	1,54

Pentru o mai bună edificare a structurii cationiţilor a fost necesară o mărire a imaginii la microscop la probele de Ti — P de 10.000 ori, iar cele de Sn — P de 4 000 ori.

Din figurile 1, 2, 3, 4, rezultă că toţi cationiţii studiaţi au o suprafaţă cristalină şi nu amorfă.

Cationitul Ti_A — P, este mai cristalin decît cationitul Ti_B — P, iar cationitul Sn_B — P este mai cristalin decît cationitul Sn_A — P.

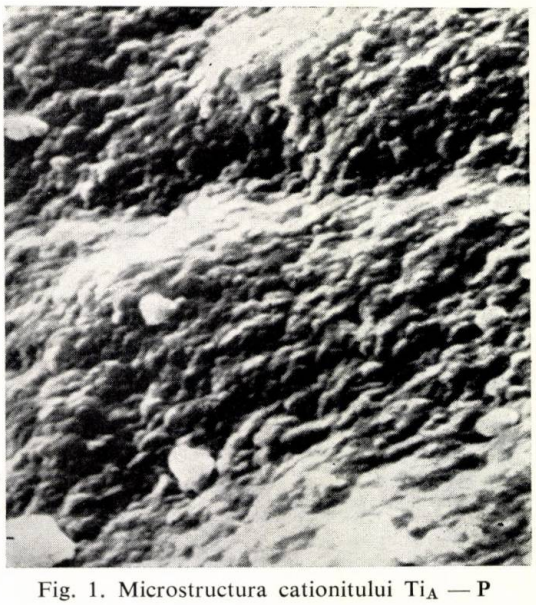


Fig. 1. Microstructura cationitului Ti_A — P

Fig. 2. Microstructura cationitului Ti_B — P

Fig. 3. Microstructura cationitului Sn_A — P

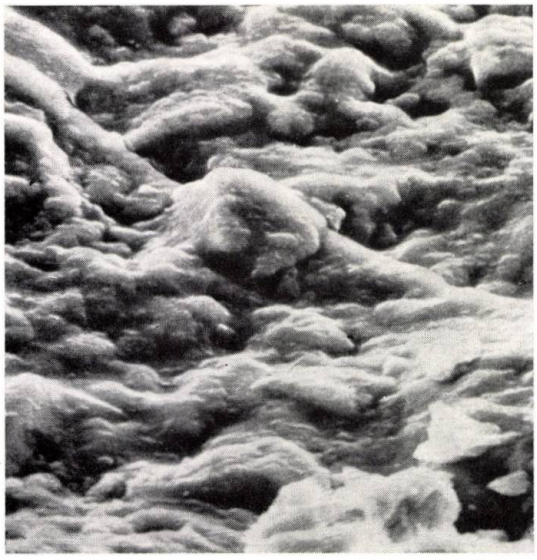


Fig. 4. Microstructura cationitului Sn_B — P

Se observă că acei cationiți care sînt mai cristalini, au și proprietăți de schimb ionic mai bune (Ti_A — P și Sn_B — P), tabela 1.

Pentru determinarea compoziției și în vederea identificării grupelor capabile de schimb ionic existente în structura cationiților pe bază de fosfor și metale tetravalente, s-a efectuat analiza în infraroșu.

Spectrele cationiților analizați au fost înregistrate cu spectrofotometrul de infraroșu UR_{10} Zeiss-Jena.

Probele de cationiți s-au analizat în stare solidă, în pastile de bromură de potasiu, pe intervalul 400—4 000 cm^{-1}.

Spectrele respective sînt redate în figurile 5, 6, 7 și 8.

Spectrele cationiților pe bază de fosfor-titan sînt asemănătoare prezentînd următoarele benzi de absorbție:

— între 3 710 — 2 510 cm^{-1}, cu maximul de absorbție la 3 180 cm^{-1}, pentru cationitul Ti_A — P și 3 390 cm^{-1} pentru cationitul Ti_B — P, bandă determinată de vibrația de deformație a apei de coordinație;

— între 1 800 — 1 560 cm^{-1}, cu maximul de absorbție la 1 640 cm^{-1} pentru cationitul Ti_A — P și 1 635 cm^{-1} pentru cationitul Ti_B — P, fiind determinată de vibrația de deformație a apei libere;

— între 1 500—1 380 cm^{-1}, cu maximul de absorbție la 1 410 cm^{-1}, bandă determinată de vibrația de deformație a grupelor hidroxil;

— între 1 380—850 cm^{-1}, bandă caracteristică legăturii P—O, determinată de vibrația de deformație a grupului HPO_4^{2-};

— între 550—400 cm^{-1}, pentru cationitul Ti_A — P și între 700—550 cm^{-1} pentru cationitul Ti_B — P, bandă caracteristică legăturii Ti—O.

În cazul cationiților pe bază de fosfor — staniu, se constată următoarele benzi de absorbție:

— între 3 800 — 3 000 cm^{-1}, cu maximul de absorbție la 3 450 cm^{-1}, pentru Sn_A — P și între 3 700—3 050 cm^{-1}, cu maximul de absorbție la 3 440 cm^{-1}, pentru Sn_B — P, bandă care este determinată de vibrația de deformație a apei interstițiale;

— între 1 800 — 1 560 cm^{-1}, cu maximul de absorbție la 1 640 cm^{-1}, bandă determinată de vibrația de deformație a moleculelor de apă liberă și grupelor OH;

— între 1 380 — 700 cm^{-1}, cu maximul de absorbție la 1 070 cm^{-1}, pentru Sn_A — P și cu maximul de absorbție la 1 060 cm^{-1} pentru Sn_B — P, bandă determinată de vibrația de deformație a grupului HPO_4^{2-};

— între 720 — 500 cm^{-1}, cu maximul de absorbție la 630 cm^{-1}, pentru cationitul Sn_A — P și între 570—480 cm^{-1}, cu maximul de absorbție la 515 cm^{-1} pentru cationitul Sn_B — P, bandă caracteristică legăturii Sn—O.

În urma interpretării spectrelor I.R. ale cationiților pe bază de fosfor și metale tetravalente, sînt posibile următoarele formule structurale: $TiO(HPO_4).nH_2O$ pentru cationiții pe bază de fosfor — titan și $SnO(HPO_4).nH_2O$, pentru cei pe bază de fosfor — staniu.

Analiza în infraroșu a dovedit de asemenea, că grupele ionogene, capabile de schimb ionic existente în structura cationiților pe bază de fosfor și metale tetravalente, sînt grupele fosforice și hidroxil, care, în

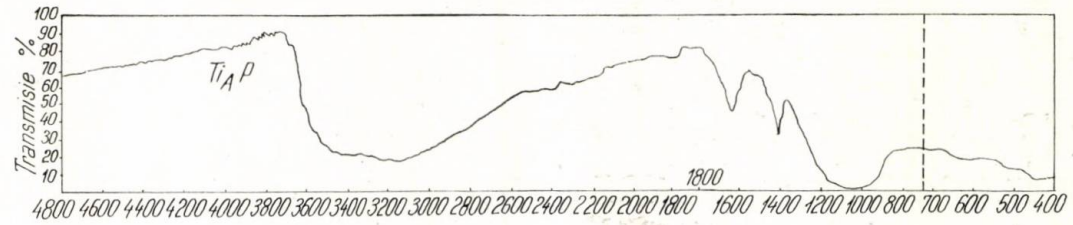


Fig. 5. Spectrul I. R. al cationitului Ti_A — P

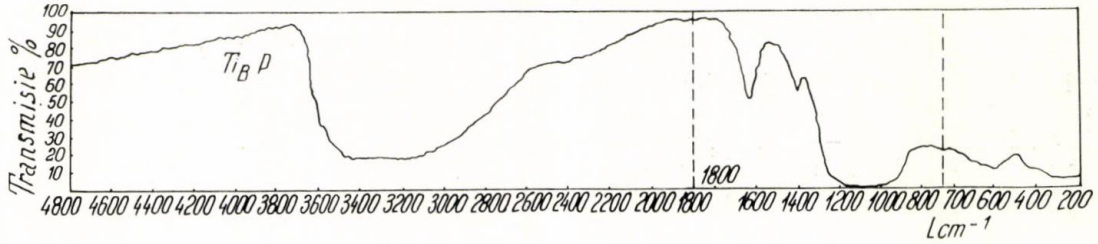


Fig. 6. Spectrul I. R. al cationitului Ti_B — P

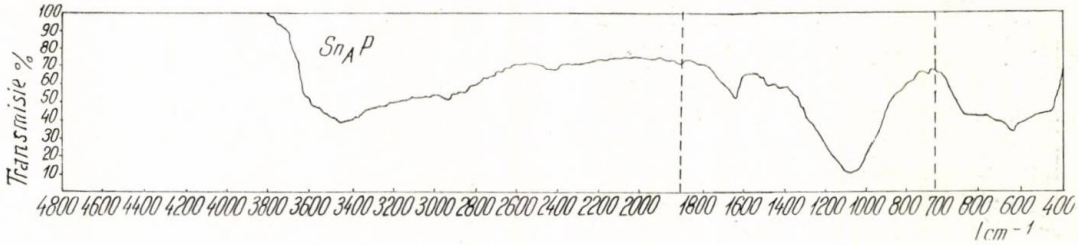


Fig. 7. Spectrul I. R. al cationitului Sn_A — P

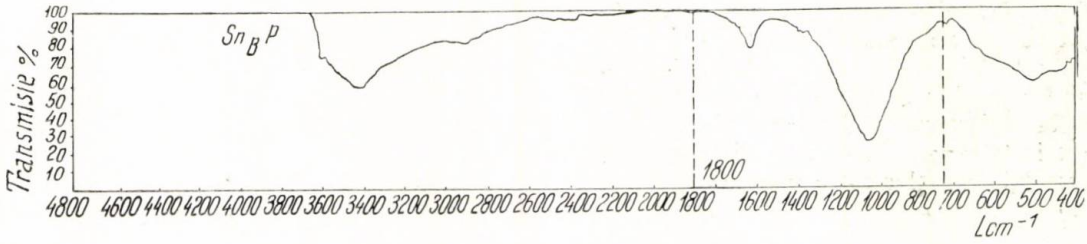


Fig. 8. Spectrul I. R. al cationitului Sn_B — P

funcţie de *p*H, pot schimba ionii de hidrogen cu alţi cationi.

Concluzii

Cationiţii anorganici pe bază de fosfor — titan şi fosfor — staniu, au interesante capacităţi de schimb ionic, pentru diferiţi cationi (monovalenţi, bivalenţi şi trivalenţi) care au fost determinate în condiţii statice.

Cationiţii cercetaţi au structură cristalină şi nu amorfă.

Studiul I.R. al cationiţilor pe bază de fosfor — titan şi fosfor — staniu, a făcut posibilă identificarea grupelor ionogene, existente în structura cationiţilor sintetizaţi.

Bibliografie

1. Ionescu D. T. şi Tudorache Gherghina, Rev. Chim. nr. 5, 1969, p. 263
2. Ynone Y., J. Inorg., Nucl. Chem., **26,** nr. 12, 1964, p. 2, 241.
3. Constantino U., J. Chromatogr., **51,** nr. 2, 1970, p. 289
4. Mohsin A. şi Virendra K., J. Chem. soc. nr. 9, 1970, p. 1488
5. Vinter I. K., Boichinovo E. S. şi Denisova E. N., Zh. Prikl. Khim. SSSR **43,** 8, 1970, p. 1678.
6. Reabcicov A. şi Titovici N., Dokladi Academii Nauk SSSR **156,** nr. 1, 1964, p. 110.
7. Draniţina N. V., Egorov I. B., Fominih V. E., Izves. Acad. Nauk SSSR, Neorganiceskie materiali, **61,** nr. 12, 1970, p. 2731
8. Fuller M. J., J. Inorg. Nucl. Chem., **1,** nr. 33, 1971, p. 559.
9. Alberti G., Torracca E., J. Inorg. Nucl. Chem., **30,** 1968, p. 318.
10. Ruvarac A. L., J. Chromatogr., **60,** 1971, p. 235.
11. Piret J., Patent belgian, 1.084.883, Cl. col g 19/00,27 sept. 1967
12. Piret J., Patent belgian, 1.106.131, Cl. col g 23/00, 13 martie, 1968

▲ ▲ ▲

P. Vasilescu, şi O. Floarea

Program de calcul al temperaturilor şi randamentelor de conversie pentru un sistem de reactoare în serie

Determinarea parametrilor funcţionali ai proceselor care au loc într-un reactor chimic este deosebit de complicată, datorită numărului mare de parametri, mulţi cu caracter dinamic, care intervin: numeroşi componenţi din materia primă, reacţiile multiple cu caracter endoterm sau exoterm ce au loc în stratul de catalizator, activitatea mereu scăzînd în timp a catalizatorului, dar nu uniform pentru toate reacţiile.

Într-o instalaţie în funcţiune apare deseori necesitatea urgentă a recalculării parametrilor procesului de reacţie, ca urmare a modificării compoziţiei materiei prime, în scopul obţinerii de conversii şi randamente ridicate. Această posibilitate trebuie avută în vedere încă de la proiectarea instalaţiilor noi prin simularea unui număr corespunzător de variante de calcul. Acestea sînt posibile numai cu ajutorul calculatorului, de unde şi necesitatea elaborării unui program de calcul.

Programul de calcul al temperaturilor şi randamentelor de conversie pentru un sistem de reactoare în serie, elaborat pe baza unui model cinetic [1], înlocuieşte calculul manual care necesită un volum mare şi are o precizie necorespunzătoare, putîndu-se folosi atît în proiectarea secţiei de reacţie (de sinteză) din cadrul instalaţiilor chimice, cît şi în îmbunătăţirea procesului de exploatare a instalaţiilor în funcţiune.

Programul de calcul prezentat în această lucrare a fost elaborat pentru un sistem de reactoare de reformare catalitică în serie, reprezentat în figura 1. El poate fi aplicat şi la procesele catalitice de hidrogenare, dehidrogenare şi hidrocracare, indiferent de numărul de reactoare.

Modelul matematic al programului de calcul se prezintă sub forma unui sistem de ecuaţii diferenţiale care rezultă din ecuaţiile cinetice ale reacţiilor, la care se adaugă ecuaţiile diferenţiale de bilanţ termic.

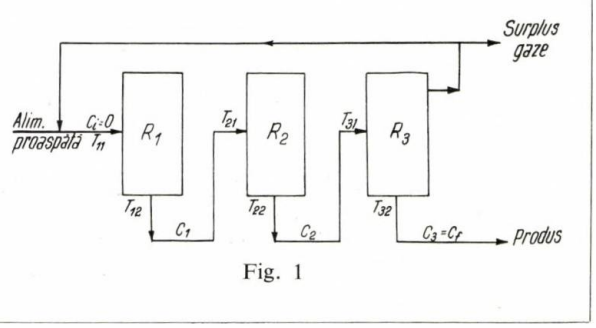


Fig. 1

În acest mod, pentru un proces catalitic în care au loc simultan reacţiile de:

— dehidrogenare

$$N \rightleftarrows A + 3H_2 + \Delta H_1 \tag{1}$$

— hidrogenare

$$N + H_2 \rightleftarrows P - \Delta H_2 \tag{2}$$

— hidrocracare

$$P + (n-3)\ H_2 \rightarrow \frac{n}{15} C_1 + \frac{n}{15} C_2 + \frac{n}{15} C_3 + \frac{n}{15} C_4 + \frac{n}{15} C_5 - \Delta H_3 \tag{3}$$

$$N + \frac{n}{3} H_2 \rightarrow \frac{n}{15} C_1 + \frac{n}{15} C_2 + \frac{n}{15} C_3 + \frac{n}{15} C_4 + \frac{n}{15} C_5 - \Delta H_4 \tag{4}$$

se obţin:

— ecuaţiile vitezelor de reacţie:

$$-\frac{dN_N}{dV_R} = \frac{K_f}{K_p} P_N \left((K_p - \frac{P_A P_{H_2}^3}{P_N} \right) \tag{1.1}$$

$$-\frac{dN_N}{dV_R} = \frac{K_f}{K_p} P_N \cdot P_{H_2} \left(K_p - \frac{P_p}{P_N P_{H_2}} \right) \tag{2.1}$$

$$-\frac{dN_N}{dV_R} = \frac{K_c}{II} P_p \tag{3.1}$$

$$-\frac{dN_N}{dV_R} = \frac{K_c}{II} P_N \tag{4.1}$$

— ecuaţiile efectului termic:

$$\frac{dT}{dV_R} = \frac{dN_N}{dV_R} \left(\frac{\Delta H_1}{N_T C_p} \right) \tag{1.2}$$

$$\frac{dT}{dV_R} = \frac{dN_N}{dV_R} \left(-\frac{\Delta H_2}{N_T C_p} \right) \tag{2.2}$$

$$\frac{dT}{dN_R} = \frac{dN_p}{dV_R} \left(\frac{\frac{n-3}{2} (-\Delta H_3)}{N_T C_p} \right) \tag{3.2}$$

$$\frac{dT}{dV_R} = \frac{dN_N}{dV_R} \left(\frac{\frac{n}{3} (-\Delta H_4)}{N_T C_p} \right) \tag{4.2}$$

în care:

P_A, P_N, P_p şi P_{H2} — presiunile parţiale ale componenţilor;
A, P, N — aromatice, parafine, naftene;
Π — presiunea pe sistem;
C_p — căldura specifică molară;
K_p — constanta de echilibru;
K_f — constanta vitezei de reacţie pentru reacţiile reversibile;
K_c — constanta vitezei de reacţie pentru reacţiile ireversibile;
ΔH — căldura de reacţie;
N_T — moli totali per mol de alimentare proaspătă;
n — numărul de atomi de carbon.

Folosirea modelului amintit implică următoarele etape într-un studiu complet, care să permită optimizarea proceselor catalitice:

— punerea la punct a unui program de calcul al temperaturilor şi randamentelor pentru un reactor şi apoi pentru o serie de reactoare, care a constituit scopul prezentei lucrări;

— stabilirea unei metode de introducere a efectului scăderii activităţii catalizatorului astfel încît modelul cinetic să reprezinte procesul în orice stadiu de funcţionare şi nu numai în situaţia cînd catalizatorul este proaspăt [2]:

— în caz de nevoie, ca urmare a confruntării rezultatelor obţinute prin calcul cu rezultatele obţinute în instalaţiile industriale, punerea la punct a unui program de corectare a constantelor cinetice pentru a aduce rezultatele de calcul la cele obţinute în instalaţiile industriale [3];

Programul de calcul al temperaturilor şi randamentelor pentru un sistem de reactoare în serie, reprezentat prin schema logică de principiu din figura 2, a fost aplicat în cadrul unei baterii de reformare catalitică formată din trei reactoare legate în serie.

Procesul de reformare catalitică este caracterizat prin reacţiile de conversie a naftenelor la aromatice conform ecuaţiei (1), de conversie a naftenelor la parafine conform ecuaţiei (2), de hidrocracare a parafinelor conform ecuaţiei (3) şi a naftenelor conform ecuaţiei (4), reacţii simultane, a căror constante cinetice sînt [1]:

$$K_p = e^{\left(46{,}15 - \frac{46{,}045}{T}\right)} \quad (1.3)$$

$$K_f = e^{\left(33{,}21 - \frac{34.750}{T}\right)} \quad (1.4)$$

$$\Delta H = 22.875 \text{ Kcal/mol } H_2 \text{ eliberat} \quad (1.5)$$

$$K_p = e^{\left(\frac{800}{T} - 7{,}12\right)} \quad (2.3)$$

$$K_f = e^{\left(35{,}98 - \frac{59.000}{T}\right)} \quad (2.4)$$

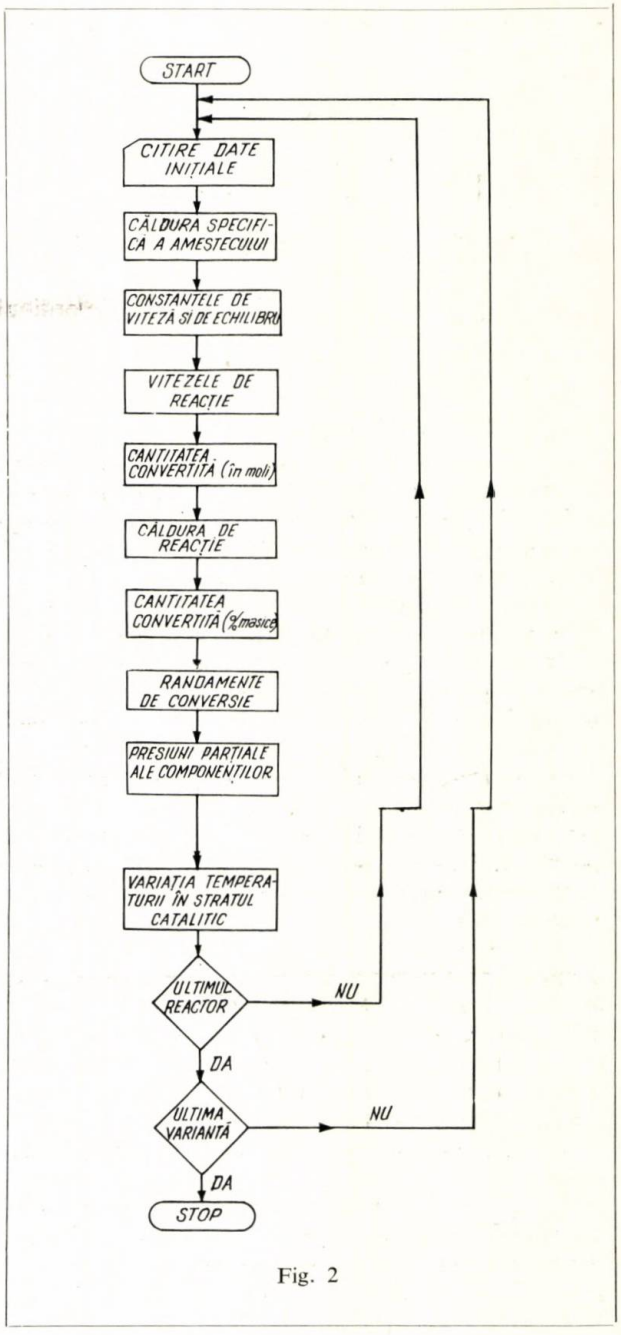


Fig. 2

$$\Delta H = -4.750 \text{ kcal/mol } H_2 \text{ consumat} \quad (2.5)$$

$$K_c = e^{\left(42{,}97 - \frac{62.300}{T}\right)} \quad (3.3)$$

$$\Delta H = 6.759 \text{ kcal/mol } H_2 \text{ consumat} \quad (3.4)$$

$$K_c = e^{\left(42{,}97 - \frac{62.300}{T}\right)} \quad (4.3)$$

$$\Delta H = -6.750 \text{ kcal/mol } H_2 \text{ consumat} \quad (4.4)$$

Datele iniţiale care au stat la baza elaborării programului de calcul au fost:

— debitul şi compoziţia materiei prime;
— limitele de distilare a materiei prime;
— raţia de recirculare (raportul H_2/materie primă);
— presiunea sistemului;

— cantitatea de catalizator prevăzută în fiecare reactor;

— temperatura de intrare în reactoare.

Programul de calcul pe baza datelor inițiale calculează căldura specifică a amestecului, constantele de viteză și de echilibru, vitezele de reacție, cantitatea convertită în moli și în procente masice și randamentele respective de conversie, căldura de reacție, presiunile parțiale ale componenților și variația temperaturii în stratul catalitic.

Soluția sistemului de ecuații diferențiale de ordinul I, cu valori inițiale date, constituit de ecuațiile cinetice, a fost obținută cu un subprogram standard de integrare, realizat pe baza metodei de integrare predictor — corector [4].

Unele din datele obținute de subprogramul de integrare se păstrează într-o tabelă, constituind date de control în perioada de verificare a programului și de testare a momentului cînd trebuie întrerupt procesul de integrare.

Programul de calcul se întrerupe cînd se ating cantitățile de catalizator fixate pentru reactoare. După atingerea cantității de catalizator fixat pentru primul reactor se reîncepe calculul pentru reactorul al doilea pînă la atingerea cantității de catalizator a acestuia, și așa mai departe.

Pentru fiecare variantă de calcul se tipăresc următoarele rezultate:

— volumul de catalizator;

— conținutul de parafine, naftene și aromatice;

— variația temperaturii în stratul de catalizator;

— cantitatea de H_2 eliberată sau consumată;

— temperatura medie aritmetică pe reactor;

— randamentul de hidrocarburi aromatice;

— conținutul de aromatice în benzina reformată, în % (mol);

— randamentul de benzină;

— presiunea pe sistem;

— numărul de pași la integrare;

— sarcina termică a cuptorului ce precede reactorul calculat.

Pentru a stabili diferite influențe ale parametrilor s-au simulat diverse stări de funcționare a sistemului de reactoare de reformare catalitică, variind unul sau mai mulți parametri simultan, obținîndu-se informațiile necesare atît pentru proiectare, cît și pentru exploatarea industrială.

Dintre toți parametrii, o deosebită importanță asupra randamentelor o au temperaturile de intrare, constatîndu-se că rezultatele cele mai bune se obțin cu temperaturi în scară crescătoare în cele trei reactoare.

Programul de calcul prezentat a fost verificat prin compararea rezultatelor obținute prin calcul cu datele experimentale într-o instalație de reformare catalitică în funcțiune, constatîndu-se o concordanță bună.

Bibliografie

1. Smith, R. B. în: Chem. Eng. Progr., 1959, 55, nr. 6, p. 76.
2. Ferraris, Buzzi G., Poli, A și Donati, G. în: Ing. Chem. Ital. 1970, nr. 4, p. 61.
3. Rosenbrock, H. H. în: Comput. Jour. 1960, nr. 3 p. 176.
4. Box, G. în: Computer Journal 1965, nr. 2, p. 31.

▲ ▲ ▲

RECENZIE

Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage Silber Teil B 4, Verbindungen, (Gmelin). **Manual de chimie anorganică,** ediția a 8-a. Argint, Partea B 4. Combinații. Springer-Verlag, Berlin. Heidelberg. New-York, 1974, XXXII + 493 p., cu 155 fig., format 250 × 147 mm.

Volumul al patrulea din seria « Silber » B conține combinațiile argintului cu fosfor, arsen, antimoniu, bismut și cu metalele de la litiu la cupru, după sistemul Gmelin. Cu el se termină descrierea sărurilor anorganice ale argintului, începută în volumul Bl. Combinațiile cu aur, metalele platinice, reniu și elementele transuranice sînt tratate la aceste elemente.

La descrierea combinațiilor cu fosfor s-a pus accentul pe combinațiile acizilor fosforici. În afară de ortofosfații de argint, sînt prezentate sărurile de argint ale acizilor fosforici condensați liniari și a metafosfaților ciclici, apoi ale acizilor imido- și amidofosforici, acizilor fluorofosforici etc.

Capitolul următor se referă la combinațiile argintului cu arsenul: arsenuri, arsenați, fluoroarsenați, tioarsenați, precum și combinațiile Ag-S cu seleniu.

În capitolul cu privire la combinațiile argintului cu antimoniul, sînt prezentați antimoniurile de argint, oxizii și hidroxizii de argint și antimoniu, fluorurile, sulfurile și sulfații de argint și antimoniu, precum și o serie de sisteme ternare mai complexe.

Dintre combinațiile argintului cu metale (Bi, metale alcaline și alcalino-pămîntoase, Zn, Cd, Hg, Al,Ga, In, Tl, La, lanteni de, Zr, Hf, Th, Ge, Sn, Pb, Va, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Mn, Ni, Co, Fe, Cu) au fost dezvoltate, ca fiind importante combinațiile cu crom, respectiv cromații de argint, precum și combinațiile cu molibden-molibdați. La majoritatea sistemelor sînt descrise și combinațiile complexe.

În general au fost reliefate combinațiile care prezintă anumite proprietăți interesante, ca, de exemplu, unele sulfuri, seleniuri și telururi — Ag_3 AsS_3, Ag_3, SbS_3, $AgSbS_2$, $AgGaS_2$, AgGaIc etc. — care sînt semiconductori, iodură de mercur și argint, Ag_2 HgI_4 este un bun indicator de temperaturi, deoarece își schimbă culoarea la schimbarea de temperatură; permanganatul de argint, Ag MnO_4, este interesant ca oxidant etc.

Volumul cuprinde o bogată bibliografie, incluzînd uneori și lucrări apărute în anul 1972.

Ca și la altele volumul, tabla de materii și titlurile din text sînt și în limba engleză.

I. Solacolu, Maria Mavrodin-Tărăbîc şi Ioana Onaca

Studiul corelaţiei dintre parametrii de realizare, structura, parametrii de funcţionare şi performanţele unor electrozi de gaz din nichel

În lucrarea de faţă autorii şi-au propus să stabilească parametrii optimi de realizare (presiunea de comprimare şi temperatura de sinterizare) a unor electrozi de gaz din nichel — anozi pentru pile de combustie de tip hidrogen-oxigen. De asemenea s-a studiat efectul parametrilor de funcţionare (temperatura şi concentraţia electrolitului, KOH) asupra performanţelor electrozilor din nichel în reacţia de oxidare a hidrogenului şi asupra randamentelor de conversie realizate de o pilă de combustie hidrogen-oxigen cu anod din nichel.

Rezultatele obţinute într-un studiu anterior [1] au dus la concluzia că acidul oxalic este un bun poroformator, care permite obţinerea unor sisteme poroase din nichel capabile de performanţe superioare.

Analiza datelor existente în literatură [2—14] a permis stabilirea limitelor domeniului studiat: parametrii de realizare (presiunea 2,9—5,4.10^8 N/m^2, temperatura de sinterizare 600—750°C) şi parametrii de funcţionare (concentraţia electrolitului 2—9N, temperatura 25—65°C).

Un factor care trebuie luat în considerare la stabilirea parametrilor optimi de realizare şi de funcţionare a electrozilor de gaz este mărimea curentului la care pila de combustie debitează o putere maximă în circuitul exterior [15]. Studiile de optimizare a modulilor de pile de combustie fixează anumite valori ale tensiunii electrice şi ale intensităţii curentului pentru fiecare unitate, corelate în curbele de descărcare *E—I*. De valoarea densităţii de curent optime stabilite din datele constructive trebuie să se ţină seama la stabilirea regimului de realizare (presiune, temperatură de sinterizare) şi de funcţionare (suprapresiune de alimentare cu gaz, temperatură şi concentraţie a electrolitului), întrucît între structura electrodului de gaz, parametrii săi de funcţionare şi performanţele realizate există o strînsă corelaţie.

I. PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Realizarea electrozilor

S-au obţinut o serie de electrozi de gaz din nichel cu structură bidispersă (de tip DSK — „Doppel Skelet Katalyst") prin presarea în matriţe de oţel a unor amestecuri omogene cu compoziţia: 25% nichel carbonil, 50% carbonat de nichel, particule sub 5 microni şi 25% acid oxalic, particule 40—60 microni. Presiunea de comprimare a fost variată în intervalul 2,9—5,4.10^8 N/m^2.

Pastilele astfel obţinute au fost sinterizate în atmosferă de hidrogen la diferite temperaturi în domeniul 600—750°C. Sinterizarea a fost realizată într-un cuptor cilindric orizontal şi s-a respectat următorul regim: încălzire cu 2,5 grade/min cu paliere de 60 min la fiecare 100 grade, timp de sinterizare 30 min răcire cu 3 grade/min cu paliere de 30 min la fiecare 100 grade.

2. Caracterizarea structurii

Gradul de sinterizare şi repartiţia porilor au fost apreciate prin examinare cu ajutorul unui microscop metalografic tip MIM-7 (mărire 500X).

Porozitatea totală a fost determinată prin cîntărire înainte şi după impregnare cu toluen.

3. Măsurători de polarizare

Studiul eficienţei electrozilor din nichel în reacţia de oxidare a hidrogenului, la diferite suprapresiuni ale gazului (100—200 mm Hg), temperaturi (25—60°C) şi concentraţii ale electrolitului (4—9N), a fost efectuat prin tehnică potenţiostatică, cu ajutorul montajului din figura 1.

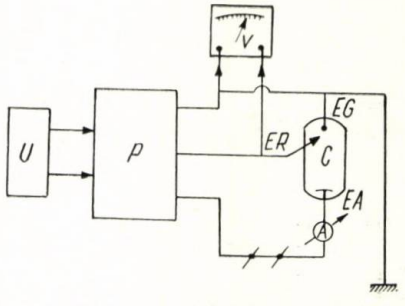


Fig. 1. Schema montajului potenţiostatic:
U — tensiune pilot; *P* — potenţiostat tip C.C.F. (precizie ± 1 mV); *C* — celulă de lucru, *EG* — electrod de gaz; *EA* — electrod auxiliar; *ER* — electrod de referinţă (calomel saturat); *V* — milivoltmetru electronic tip Radiometer 22 (precizie ± 1 mV); *A* — miliampermetru (clasă de precizie 0,5).

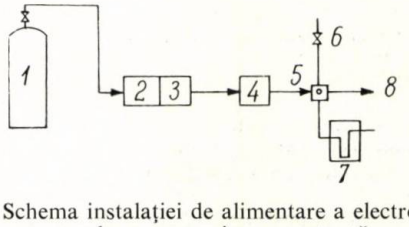


Fig. 2. Schema instalaţiei de alimentare a electrodului cu gaz la suprapresiune constantă:
1 — butelie de gaz; *2—3* — reductoare; *4* — ventil reglaj fin; *5* — distribuitor; *6* — supapă de suprapresiune; *7* — manometru cu mercur; *8* — spre electrod.

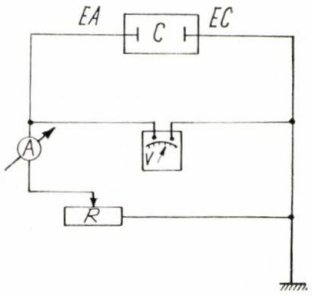


Fig. 3. Schema montajului de descărcare a pilei pe rezistență variabilă:

C — celula de lucru; *EA* — anod din nichel; *EC* — catod din argint; *R* — rezistență decadică (precizie ± 0,1 ohm); *V* — milivoltmetru electronic tip Radiometer 22 (precizie ± 1 mV); *A* — miliampermetru (clasă de precizie 0,5).

Treptele de potențial aplicate au fost de 10—50 mV, la interval de 5 min.

Alimentarea electrozilor cu hidrogen la suprapresiune constantă a fost realizat cu ajutorul instalației din figura 2.

Temperatura electrolitului a fost menținută constantă (± 0,1°C) cu ajutorul unui ultratermostat tip U-10.

4. Realizarea pilei hidrogen-oxigen

S-a realizat în laborator o pilă de tipul:

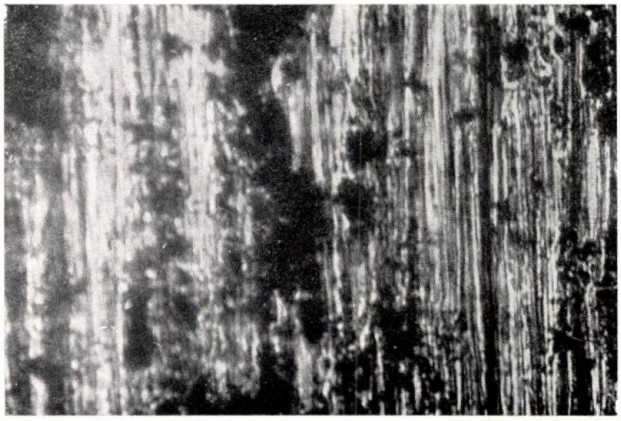
$$(-)\ H_2\ (Ni)/KOH/(Ag)\ O_2\ (+)$$

În acest scop s-a utilizat:

— *anod* — electrod de gaz din nichel de tip DSK presat la $4{,}6.10^8$ N/m² și sinterizat la 700°C, alimentat cu hidrogen la o suprapresiune de 200 mm Hg;

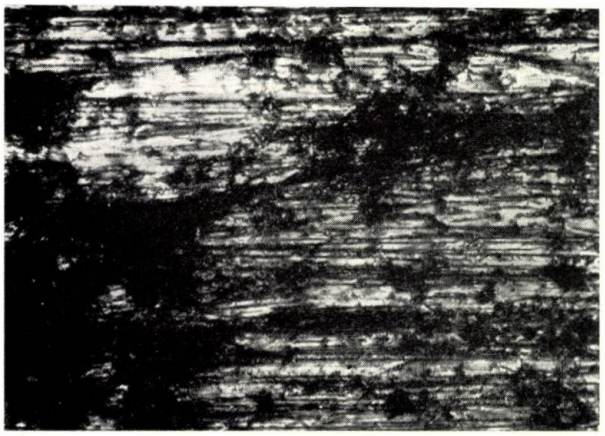
— *catod* — electrod de gaz din argint de tip DSK, obținut prin presarea la $2{,}8.10^8$ N/m² și sinterizarea în atmosferă de hidrogen, 15 min la temperatura de 375°C, a unui amestec cu compoziția 81,25% carbonat de argint și 18,75% bicarbonat de amoniu [16], alimentat cu oxigen la o suprapresiune de 600 mm Hg.

— *electrolit* — soluție KOH. Concentrație 2—8N, temperatură 25—65°C.



a

b



c

d

Fig. 4. Influența presiunii de comprimare și a temperaturii de sinterizare asupra structurii și porozității electrozilor de gaz din nichel. Microfotografii, 500X:

a — presiunea $2{,}9.10^8$ N/m², temperatura 700°C, porozitate totală 64,1%; *b* — $4{,}6.10^8$ N/m², 700°C, 59,2%; *c* — $4{,}6.10^8$ N/m², 600°C, 60,7%; *d* — $4{,}6.10^8$ N/m², 750°C, 57,0%.

5. Măsurători electrice

Au fost trasate curbele de descărcare $E - i$ la diferite temperaturi și concentrații ale electrolitului, cu ajutorul montajului de descărcare pe rezistență variabilă din figura 3.

II. REZULTATE ŞI DISCUŢII

1. Efectul parametrilor de realizare

În vederea stabilirii regimului optim de realizare a electrozilor de gaz din nichel de tip DSK s-a studiat efectul variaţiei presiunii de comprimare în domeniul 2,9—5,4.10^8 N/m^2 şi al temperaturii de sinterizare în domeniul 600—750°C asupra structurii şi performanţelor lor electrochimice în reacţia de oxidare a hidrogenului.

a. *Modificări ale structurii şi porozităţii*

Efectul variaţiei parametrilor de realizare a electrozilor de gaz din nichel asupra structurii lor este ilustrat de microfotografiile din figura 4. Dintre microfotografiile caracteristice tuturor electrozilor au fost selecţionate numai cele mai semnificative pentru modificările structurale care apar în urma variaţiei parametrilor în intervalul studiat.

La aceeaşi valoare a temperaturii de sinterizare (700°C), creşterea presiunii de comprimare duce la mărirea gradului de sinterizare a electrozilor: zonele parţial sinterizate care caracterizează structura electrodului presat la 2,9.10^8 N/m^2 *a* scad treptat ca întindere în cazul presării la 3,3.10^8 N/m^2 şi la 3,75.10^8 N/m^2; electrodul presat la 4,6.10^8 N/m^2 *b* poate fi considerat sinterizat, creşterea presiunii la 5,4.10^8 N/m^2 neaducînd o modificare evidentă a aspectului microscopic. În intervalul de presiune studiat porozitatea totală a electrozilor scade de la 64,1 la 53,9%.

La aceeaşi valoare a presiunii (4,6.10^8 N/m^2), creşterea temperaturii de sinterizare duce la mărirea treptată a gradului de sinterizare, aşa cum se constată din examinarea microfotografiilor, *c* — 600°C, *b* — 700°C şi *d* — 750°C. Porozitatea totală a electrozilor scade în acest interval de la 60,7 la 57,0%.

b. *Polarizarea electrozilor*

Efectul presiunii: Electrozii presaţi la 2,9—3,75.10^8 N/m^2 şi sinterizaţi la temperaturi mai mici de 700°C nu au avut o rezistenţă mecanică suficientă, care să permită studiul performanţelor lor electrochimice.

Din curbele de polarizare η—i trasate pentru suprapresiuni ale hidrogenului cuprinse între 100 şi 200 mm Hg, caracteristice fiecărui electrod în parte, s-au extras valorile supratensiunilor corespunzătoare unor densităţi de curent de 20, 50, 70 şi 100 mA/cm^2. Cu ajutorul acestor valori s-au construit curbele $\eta = f(p)$ din figurile 5 şi 6, pentru electrozii sinterizaţi la 700°C şi, respectiv, 750°C.

Electrozii sinterizaţi la 700°C prezintă o scădere continuă a supratensiunii cu creşterea valorii presiunii de comprimare în intervalul 2,9—4,6.10^8 N/m^2, indiferent de valoarea suprapresiunii hidrogenului şi a densităţii de curent considerate. Electrozii presaţi la 5,4.10^8 N/m^2 prezintă supratensiuni mai ridicate datorită reducerii diametrului porilor sub valoarea optimă.

Curbele din figura 6 caracteristice electrozilor sinterizaţi la 750°C au un aspect diferit. La densităţi de curent mici (20 mA/cm^2) supratensiunile electrozilor prezintă minime pentru presiuni de 4,6.10^8 N/m^2, indiferent de suprapresiunea de alimentare cu hidrogen. La densităţi de curent mai mari (50—100 mA/

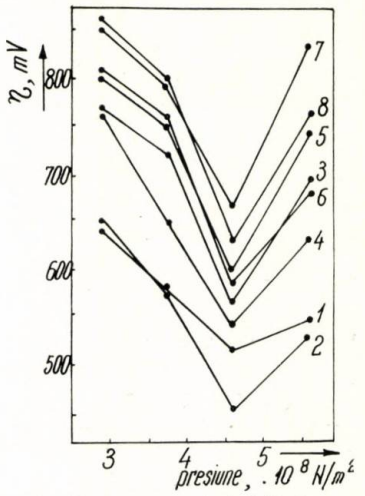


Fig. 5. Influenţa presiunii asupra polarizării electrozilor sinterizaţi la 700°C:
1 — 20 mA/cm^2, 100 mm Hg; *2*—20 mA/cm^2, 200 mm Hg; *3*—50 mA/cm^2, 100 mm Hg; *4*—50 mA/cm^2, 200 mm Hg; *5*—70 mA/cm^2, 100 mm Hg; *6*—70 mA/cm^2, 200 mm Hg; *7*—100 mA/cm^2, 100 mm Hg; *8*—100 mA/cm^2, 200 mm Hg.

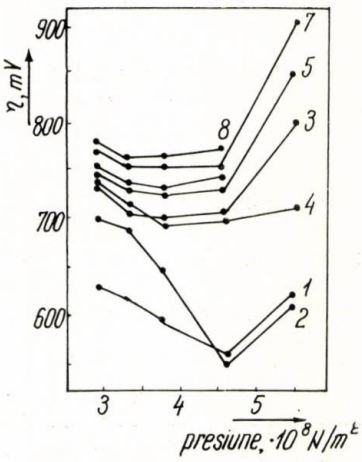


Fig. 6. Influenţa presiunii de comprimare asupra polarizării electrozilor din nichel sinterizaţi la 700°C:
1—20 mA/cm^2, 100 mm Hg; *2*—20 mA/cm^2, 150 mm Hg; *3*—50 mA/cm^2, 100 mm Hg; *4*—50 mA/cm^2, 150 mm Hg; *5*—70 mA/cm^2, 100 mm Hg; *6* — 70 mA/cm^2, 150 mm Hg; *7*—100 mA/cm^2, 100 mm Hg; *8*—100 mA/cm^2, 150 mm Hg.

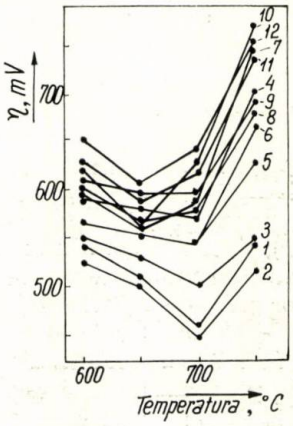


Fig. 7. Efectul temperaturii de sinterizare asupra polarizării electrozilor din nichel presaţi la 4,6.10^8 N/m^2:
1—20 mA/cm^2, 100 mm Hg; *2*—20 mA/cm^2, 150 mm Hg; *3*—20 mA/cm^2, 200 mm Hg; *4*—50 mA/cm^2, 100 mm Hg; *5*—50 mA/cm^2, 150 mm Hg; *6*—50 mA/cm^2, 200 mm Hg; *7*—70 mA/cm^2, 100 mm Hg; *8*—70 mA/cm^2, 150 mm Hg; *9*—70 mA/cm^2, 200 mm Hg; *10*—100 mA/cm^2, 100 mm Hg; *11*—100 mA/cm^2, 150 mm Hg; *12*—100 mA/cm^2, 200 mm Hg.

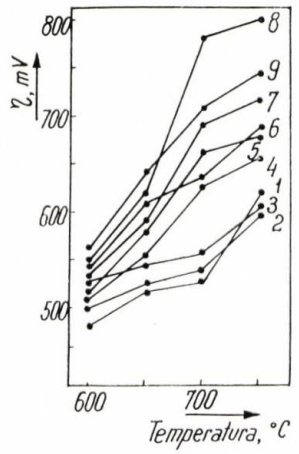


Fig. 8. Efectul temperaturii de sinterizare asupra polarizării electrozilor din nichel presați la $5{,}4.10^8$ N/m²:

1—20 mA/cm², 100 mm Hg; *2*—20 mA/cm², 150 mm Hg; *3*—20 mA/cm², 200 mm Hg; *4*—50 mA/cm², 100 mm Hg; *5*—50 mA/cm², 150 mm Hg; *6*—50 mA/cm², 200 mm Hg; *7*—70 mA/cm², 100 mm Hg; *8*—70 mA/cm², 150 mm Hg; *9*—70 mA/cm², 200 mm Hg.

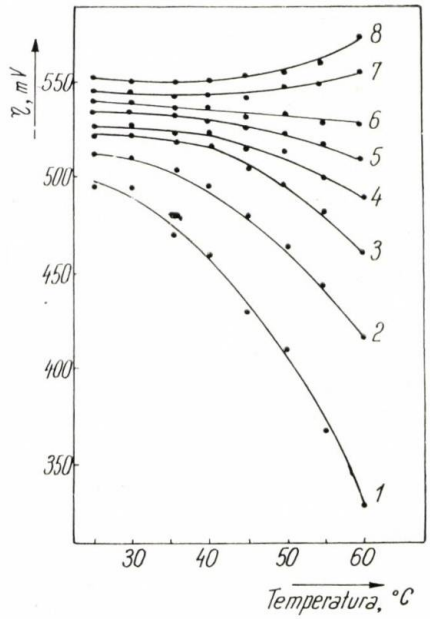


Fig. 9. Influența temperaturii electrolitului asupra polarizării electrodului din nichel presat la $4{,}6.10^8$ N/m² și sinterizat la 700°C. $\Delta P_{H_2} = 100$ mm Hg: *1*—30 mA/cm²; *2*—50 mA/cm²; *3*—70 mA/cm²; *4*—80 mA/cm;² *5*—90 mA/cm²; *6*—100 mA/cm²; *7*—110 mA/cm²; *8*—120 mA/cm.²

cm²), indiferent de valoarea suprapresiunii hidrogenului, supratensiunile minime corespund electrozilor presați la $3{,}75.10^8$ N/m². Se constată că funcționarea electrozilor la densități de curent mai mari de 50 mA/cm² reclamă un sistem poros caracterizat prin pori cu diametre relativ mai mari. Aceasta se explică prin faptul că, într-un sistem poros dat, la densități de curent mai mici contribuția polarizării de activare la polarizarea totală a electrozilor este predominantă, în timp ce la densități de curent mai mari predomină contribuția polarizării de difuziune. În cazul electrozilor din nichel sinterizați la 750°C creșterea presiunii de comprimare de la $3{,}75.10^8$ N/m² la $4{,}6.10^8$ N/m² produce o reducere a supratensiunii în cazul funcționării la densități de curent mai mici de 20 mA/cm², ca urmare a creșterii zonei electrocatalitic active, rezultat al reducerii diametrului porilor și, implicit, al creșterii numărului de pori activi pe unitatea de suprafață exterioară, la care se raportează curenții măsurați. La densități de curent mari, în condițiile reducerii diametrului porilor, polarizarea de difuziune crește apreciabil cu efecte negative asupra supratensiunii.

Efectul temperaturii: Cu ajutorul supratensiunilor corespunzătoare unor densități de curent de 20, 50, 70 și 100 mA/cm², extrase din curbele de polarizare $\eta - i$, s-au construit curbele $\eta = f(t)$ din figurile 7 și 8, caracteristice electrozilor presați la $4{,}6.10^8$ N/m² și, respectiv, $5{,}4.10^8$ N/m² și sinterizați la 600—750°C.

Din analiza curbelor din figura 7 rezultă că la densități de curent mici (20 mA/cm²) supratensiunile minime corespund electrozilor sinterizați la 700°C, indiferent de valoarea suprapresiunii hidrogenului. La densități de curent medii (50 mA/cm²) curbele prezintă un minim la 650°C în cazul suprapresiunii de 100 mm Hg și la 700°C în cazul alimentării cu hidrogen la 150 și la 200 mm Hg. La densități de curent mari (70—100 mA/cm²), indiferent de valoarea suprapresiunii hidrogenului, supratensiunile minime corespund electrozilor sinterizați la 650°C.

Deplasarea temperaturii optime de sinterizare de la 700 la 650°C, în cazul electrozilor presați la $4{,}6.10^8$ N/m², odată cu creșterea densității de curent se explică, așa cum s-a arătat, prin efectul diferit al reducerii diametrului porilor asupra extinderii zonei de reacție și difuziunii. La densități de curent medii se remarcă dependența dintre suprapresiunea hidrogenului, sistemul poros (caracterizat prin valoarea temperaturii de sinterizare) și performanțele electrozilor de gaz: la suprapresiuni mai mari performanțele electrodului se îmbunătățesc ca urmare a creșterii solubilității hidrogenului în electrolit, cu efect asupra supratensiunii electrodului.

Mărirea presiunii de la $4{,}6.10^8$ N/m² la $5{,}4.10^8$ N/m² produce o schimbare a aspectului curbelor $\eta = f(t)$. Din examinarea curbelor din figura 8 rezultă că ridicarea temperaturii de sinterizare în domeniul 600—750°C produce o creștere continuă a supratensiunii electrozilor, indiferent de valorile suprapresiunii hidrogenului și densității de curent. Deplasarea temperaturii optime de sinterizare spre valori de 600°C sau mai mici se explică prin creșterea ponderii polarizării de difuziune datorită reducerii diametrului porilor — efect al măririi presiunii de comprimare.

Studiul influenței parametrilor de realizare a electrozilor de gaz de tip DSK din nichel asupra performanțelor lor electrochimice a pus în evidență că, pentru a funcționa la densități de curent ridicate, electrozii trebuie să fie realizați prin presare la $4{,}6.10^8$ N/m² și sinterizare 30 min la 700°C sau prin presare la $5{,}4.10^8$ N/m² și sinterizare 30 min la 650°C.

2. Efectul parametrilor de funcționare

În scopul stabilirii regimului optim de funcționare a electrozilor de gaz din nichel s-a studiat efectul temperaturii în intervalul 25—60°C și al concentrației

electrolitului în intervalul 4—9N, asupra polarizării electrodului de tip DSK obținut în condiții optime (presat la $4{,}6.10^8$ N/m² și sinterizat la 700°C).

a. *Efectul temperaturii electrolitului*

Pentru a stabili influența temperaturii electrolitului asupra performanțelor electrodului de gaz din nichel în reacția de oxidare a hidrogenului, s-au trasat prin tehnică potențiostatică curbele de polarizare $\eta - i$, pentru suprapresiunile hidrogenului de 100 și 200 mm Hg, la diferite temperaturi cuprinse între 25 și 60°C. (Concentrația electrolitului, 5N). Din aceste curbe s-au extras supratensiunile corespunzătoare unor densități de curent cuprinse între 30 și 170 mA/cm² și cu aceste valori s-au trasat curbele $\eta = f(t_{el})$ din figurile 9 și, respectiv, 10.

Din examinarea curbelor din figura 9 se constată că în cazul alimentării electrodului cu hidrogen la 100 mm Hg, la densități mai mici de 100 mA/cm², supratensiunea scade continuu cu creșterea temperaturii electrolitului în tot intervalul considerat, cu atît mai mult, cu cît densitatea de curent este mai mică și cu cît temperatura este mai ridicată. La densități de curent mai mari de 100 mA/cm² aspectul curbelor se modifică: pînă la 45°C nu se înregistrează o ameliorare semnificativă a supratensiunilor, în timp ce la temperaturi mai mari supratensiunea crește cu atît mai mult, cu cît densitatea de curent este mai mare și temperatura mai ridicată. Această comportare diferită a electrodului de gaz din nichel în funcție de densitatea de curent și temperatura considerată se explică prin efectul diferit al creșterii temperaturii electrolitului asupra solubilizării hidrogenului, difuziunii speciilor reactive și produșilor de reacție în electrolit și vitezei reacției electrocatalitice: ultimele două sînt favorizate, în timp ce solubilitatea hidrogenului scade. Acest ultim efect devine predominant la densități de curent ridicate, ceea ce se reflectă în modificarea aspectului curbelor $\eta = f(t_{el})$.

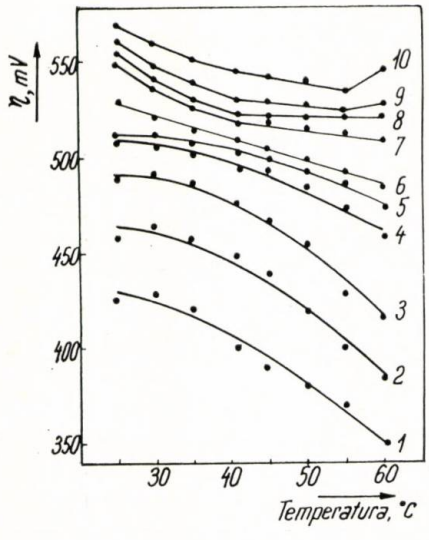


Fig. 10. Influența temperaturii electrolitului asupra polarizării electrodului presat la $4{,}6.10^8$ N/m² și sinterizat la 700°C. $\Delta P_{H_2} = 200$ mm Hg:
1 — 30 mA/cm²; *2*—40 mA/cm²; *3*—50 mA/cm²; *4*—70 mA/cm²; *5*—80 mA/cm²; *6*—90 mA/cm²; *7*—110 mA/cm²; *8*—130 mA/cm²; *9*—140 mA/cm²; *10*—170 mA/cm².

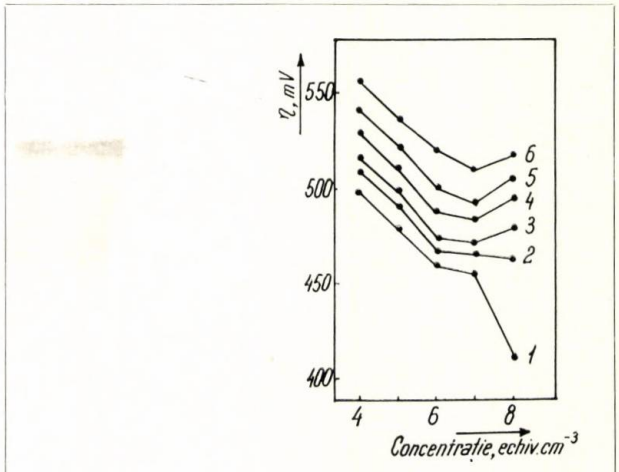


Fig. 11. Efectul concentrației electrolitului asupra polarizării electrodului presat la $4{,}6.10^8$ N/m² și sinterizat la 700°C, $\Delta P_{H_2} = 100$ mm Hg:
1—30 mA/cm²; *2*—40 mA/cm²; *3*—50 mA/cm²; *4*—70 mA/cm²; *5*—90 mA/cm²; *6*—120 mA/cm².

Corelația dintre natura catalizatorului (Ni), structura electrodului de gaz și performanțele sale electrochimice este pusă în evidență de compararea rezultatelor prezentate cu cele obținute de Lucesoli [17] în studiul efectului temperaturii electrolitului asupra polarizării unor electrozi din cărbune activați cu Pd și Pt — scăderea supratensiunii în tot intervalul considerat (—20—80°C), indiferent de valoarea densității de curent.

Curbele $\eta = f(t_{el})$ din figura 10 caracteristice alimentării cu hidrogen la o suprapresiune de 200 mm Hg, ilustrează o comportare asemănătoare a electrodului. Creșterea valorii densității de curent la care se înregistrează modificarea aspectului curbelor (130 mA/cm²) confirmă concluziile anterioare cu privire la efectul scăderii solubilității hidrogenului cu temperatura asupra performanțelor electrodului de gaz: mărirea suprapresiunii de alimentare cu hidrogen produce o creștere corespunzătoare a concentrației sale la interfața gaz-lichid și, deci, o scădere relativă a polarizării de difuziune și a ponderii sale în polarizarea totală a electrodului. La densități de curent ridicate temperatura optimă de funcționare a electrodului este de 55°C.

Din cele prezentate rezultă că există o strînsă legătură între natura și sistemul poros al electrodului, condițiile (temperatura electrolitului) și regimul de funcționare (densitatea de curent).

b. *Efectul concentrației electrolitului*

Cu ajutorul supratensiunilor corespunzătoare densităților de curent de 30, 50, 70, 90, 120 și 140 mA/cm², extrase din curbele de polarizare η-i, caracteristice unor suprapresiuni ale hidrogenului de 100 și 200 mm Hg, s-au trasat curbele $\eta = f(c_{el})$ din figurile 11 și, respectiv, 12, care ilustrează variația supratensiunii electrodului în funcție de concentrația electrolitului în intervalul 4—9N. (Temperatura, 25°C.)

Din examinarea curbelor din figurile 11 și 12 rezultă că la densități de curent mai mici de 40 și

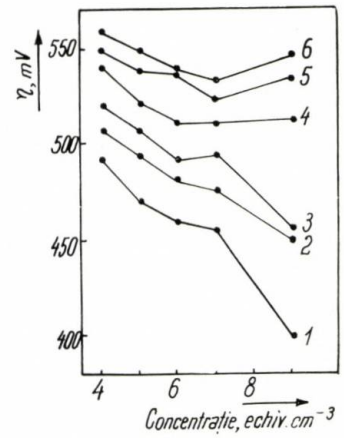


Fig. 12. Efectul concentrației electrolitului asupra polarizării electrodului presat la $4{,}6.10^8$ N/m² și sinterizat la 700°C, $\Delta P_{H_2} = 200$ mm Hg:
1—30 mA/cm²; *2*—40 mA/cm²; *3*—50 mA/cm²; *4*—70 mA/cm²; *5*—90 mA/cm²; *6*—120 mA/cm².

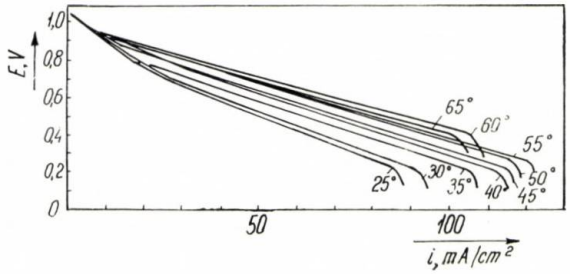


Fig. 13. Curbele de descărcare E—i la diferite temperaturi ale electrolitului (KOH 5N). $\Delta P_{H_2} = 200$ mm Hg, $\Delta P_{O_2} = 600$ mm Hg.

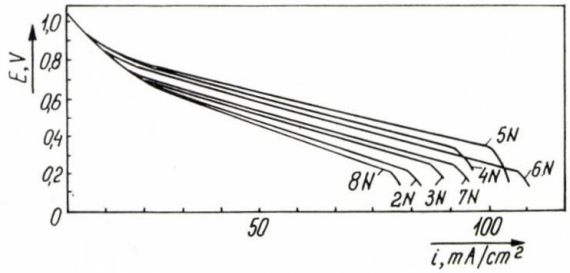


Fig. 14. Curbele de descărcare E—i la diferite concentrații ale electrolitului. Temperatura, 25°C, $\Delta P_{H_2} = 200$ mm Hg, $\Delta P_{O_2} = 600$ mm Hg.

respectiv, 90 mA/cm² supratensiunea scade continuu cu creșterea concentrației electrolitului în tot intervalul considerat; la densități de curent mai mari se constată existența unui optim de concentrație a cărui valoare este de 7N. Schimbarea aspectului curbelor $\eta_i = f(c_{el})$ se explică, de asemenea, prin efectul diferit al creșterii concentrației electrolitului asupra solubilizării hidrogenului și difuziunii speciilor reactive și produșilor de reacție în electrolit. La densități de curent mici supratensiunea scade cu creșterea concentrației electrolitului, în timp ce la densități de curent mai mari electrodul lucrează sub controlul alimentării cu hidrogen: densitățile de curent la care are loc schimbarea aspectului curbelor depind de valoarea suprapresiunii hidrogenului (40 mA/cm² pentru 100 mm Hg și 90 mA/cm² pentru 2000 mm Hg).

Din studiul efectului parametrilor de funcționare asupra eficienței electrozilor de gaz din nichel rezultă că la stabilirea regimului optim de funcționare a acestora trebuie să se țină seama de valoarea densității de curent la care vor funcționa electrozii.

3. Efectul temperaturii și concentrației electrolitului asupra randamentului de conversie a energiei combustibilului realizat de o pilă hidrogen-oxigen cu anod din nichel

În scopul stabilirii efectului temperaturii și concentrației electrolitului în domeniul studiat (25—65°C și, respectiv, 2—8N) asupra randamentului de conversie a energiei chimice a hidrogenului, s-au trasat curbele de descărcare pe rezistență variabilă *E-i*, caracteristice unei pile de combustie cu anod de tip DSK din nichel (presat la $4{,}6.10^8$ N/m² și sinterizat la 700°C) alimentat cu hidrogen la $\Delta P_{H_2} = 200$ mm Hg și cu catod de tip DSK din argint (presat la $2{,}8.10^8$ N/m² și sinterizat la 375°C) alimentat cu oxigen la $\Delta P_{O_2} = 600$ mm Hg (fig. 13 și, respectiv, 14).

Curbele de descărcare *E-i* oferă o imagine asupra fenomenelor care au loc în timpul descărcării pilei, analiza acestora permițînd calcularea caracteristicilor electrice și a randamentelor realizate în conversia energiei chimice a combustibilului. Pentru interpretarea curbelor și pentru calculul randamentelor s-a folosit o metodă propusă de Gilvarry și Slaughter [18].

S-au calculat valorile pentru randamentul electric al pilei (ε) și pentru randamentul de conversie a energiei combustibilului (η_i) în condițiile cele mai favorabile (max) și în condițiile debitării unei puteri maxime în circuitul exterior (real), la diferite temperaturi cuprinse între 25 și 65°C și la concentrația de

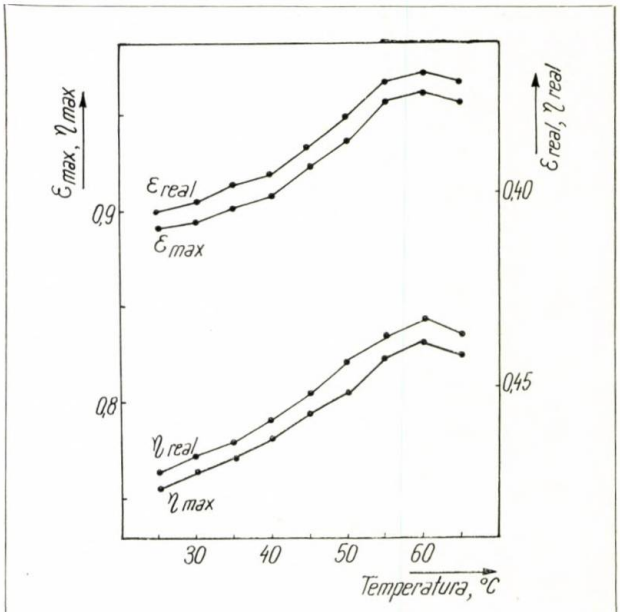


Fig. 15. Efectul temperaturii electrolitului asupra randamentelor de conversie realizate de pila hidrogen-oxigen.

5N (fig. 15) și la diferite concentrații cuprinse între 2 și 8N și la temperatura de 25°C (fig. 16).

Din examinarea curbelor prezentate în figura 15 se constată că valorile randamentelor prezintă un maxim corespunzător temperaturii de 60°C (ε_{max} = = 0,961, η_{max} = 0,833, ε_{real} = 0,483, η_{real} = 0,417) la concentrația electrolitului de 5N. Curbele din figura 16 (temperatura, 25°C) prezintă un maxim la concentrația de 6N (ε_{max} = 0,831, η_{max} = = 0,706, ε_{real} = 0,415, ε_{real} = 0,353).

Valorile optime ale temperaturii (60°C) și concentrației electrolitului (6N), la care pila de combustie de tip hidrogen-oxigen realizată de autori în laborator cu anod din nichel și catod din argint realizează conversia energiei chimice a combustibilului cu randamente maxime, sînt diferite de cele stabilite pentru oxidarea hidrogenului pe electrodul de gaz din nichel (55°C și, respectiv, 7N), ceea ce se explică prin comportarea diferită a electrodului de oxigen (studiile amintite [17] efectuate de Lucesoli au pus în evidență minime pronunțate ale electrozilor din cărbune alimentați cu oxigen la temperatura de 60°C și concentrația de 6N).

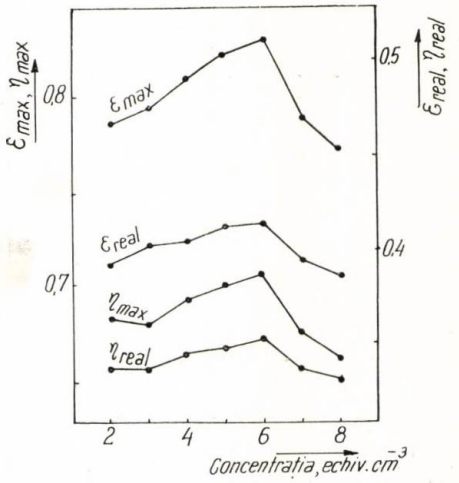


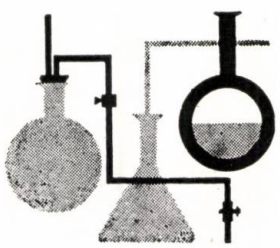
Fig. 16. Efectul concentrației electrolitului asupra randamentelor de conversie realizate de pila hidrogen-oxigen.

III. CONCLUZII

Studiul efectuat de autori privind influența principalilor parametri de realizare (presiunea de comprimare și temperatura de sinterizare) asupra structurii și performanțelor electrozilor de gaz din nichel în reacția de oxidare a hidrogenului, privind efectul principalilor parametri de funcționare (temperatura și concentrația electrolitului) asupra polarizării anodului și a randamentelor de conversie realizate de o pilă de combustie de tip hidrogen-oxigen cu anod din nichel și catod din argint, au pus în evidență corelația strînsă dintre condițiile de realizare, sistemul poros al electrozilor, eficiența lor electrochimică, condițiile de funcționare și randamentele realizate în conversia energiei. Reiese, în mod evident, că la stabilirea regimului optim de funcționare al unei pile de combustie trebuie să se țină seama de un ansamblu de factori, dintre care densitatea de curent corespunzătoare debitării unei puteri maxime în circuitul exterior prezintă o importanță deosebită.

Bibliografie

1. Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. și Solacolu, I., Rev. Roumaine Chim., **18**, nr. 7, 1973, p. 1121.
2. Tracy, V. A., Powder Met., **8**, nr. 3, 1965, p. 241.
3. Tracy, V. A. și Williams, N. J., Electrochem. Technol., **3**, nr. 1, 1965, p. 17.
4. Scheibe, H., Ger, Pat. (Est) 47 212, 5 apr. 1966; Chem. Abstr. **64**, 11771b 1966.
5. Rogers, A., U.S. Pat. 3 287 169, 22 noiemb. 1966; Chem. Abstr., **66**, 25477 m 1967.
6. Oswin, H., U.S. Pat. 3 291 643, 13 dec. 1966; Chem. Abstr., **66**, 34274 v, 1967.
7. Lambert, R. L., U.S. Pat. 3 323 915, 6 iun. 1967; Chem. Abstr,. **67**, 60346 k, 1967.
8. Sandstede, G., U.S. Pat. 3 382 067, 7 mai 1968; Chem. Abstr. **69**, 32525 r, 1968.
9. Weber, E. P., U.S. Pat. 3 409 473, 5 noiemb. 1968; Chem. Abstr., **70**, 16647x, 1969.
10. Roberts, F., U.S. Pat. 3 471 287, 7 oct. 1969; Chem. Abstr., **71**, 118992u, 1969.
11. Pouli, D. și Larson, T. L., Ger. Pat. 1 812 736, 21 aug. 1969; Chem. Abstr., **71**, 87181x, 1969.
12. Brown Boveri, A. G., Fr. Pat. 1 553 750, 8 ian. 1969; Chem. Abstr., **72**, 17904g, 1970.
13. Lang. M, și Pasquale. R., Ger. Pat. 1 942 111, 26 febr. 1970; Chem. Abstr., **73**, 51648g 1971.
14. Przyluski, I., Przemysl. Chem., **44**, nr. 8, 1965, p. 679; Chem. Abstr. **64**, 7670c, 1966.
15. Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. și Solacolu, I., Studii și cercetări chim. Acad. R.S.R., **21**, nr. 3, 1973, p. 335.
16. Radovici, O., Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. și Solacolu I., Rev. Roumaine Chim., **17**, nr. 7, 1972, p. 1153.
17. Lucesoli, B. D., Teză de dizertație, Universitatea Paris, 1971.
18. Gilvarry, J. J. și Slaughter, J., Electrochim. Acta, **8**, nr.6, 1963, p. 711.



Maria Constantinescu și I. A. Atanasiu

Dizolvarea anodică a Ni în curent ondulat

II. Influența parametrilor curentului alternativ suprapus

Efectul raportului intensității curentului alternativ și curentului continuu I_a/I_c.

La un electrod pe care are loc suprapunerea curentului alternativ peste curentul continuu potențialul variază continuu în decursul unui ciclu complet, valorile măsurate fiind media în timpul acestui ciclu [1, 2]. De aici reiese că acțiunea de depolarizare ce apare în curent ondulat nu depinde de valoarea absolută a densității curentului alternativ ci de raportul I_a/I_c.

Depolarizarea se manifestă numai la valori mari ale raportului I_a/I_c. Pentru fiecare reacție, în anumite condiții de lucru există un raport optim la care depolarizarea este maximă.

Pentru a studia influența acestui factor asupra procesului de dizolvare anodică a Ni s-au trasat curbe densitate de curent-potențial anodic pentru 6 valori ale raportului I_a/I_c în soluție de H_2SO_4, H_3PO_4 și HCl (fig. 1).

La valori mici ale raportului I_a/I_c procesul de dizolvare nu este influențat de curentul suprapus,

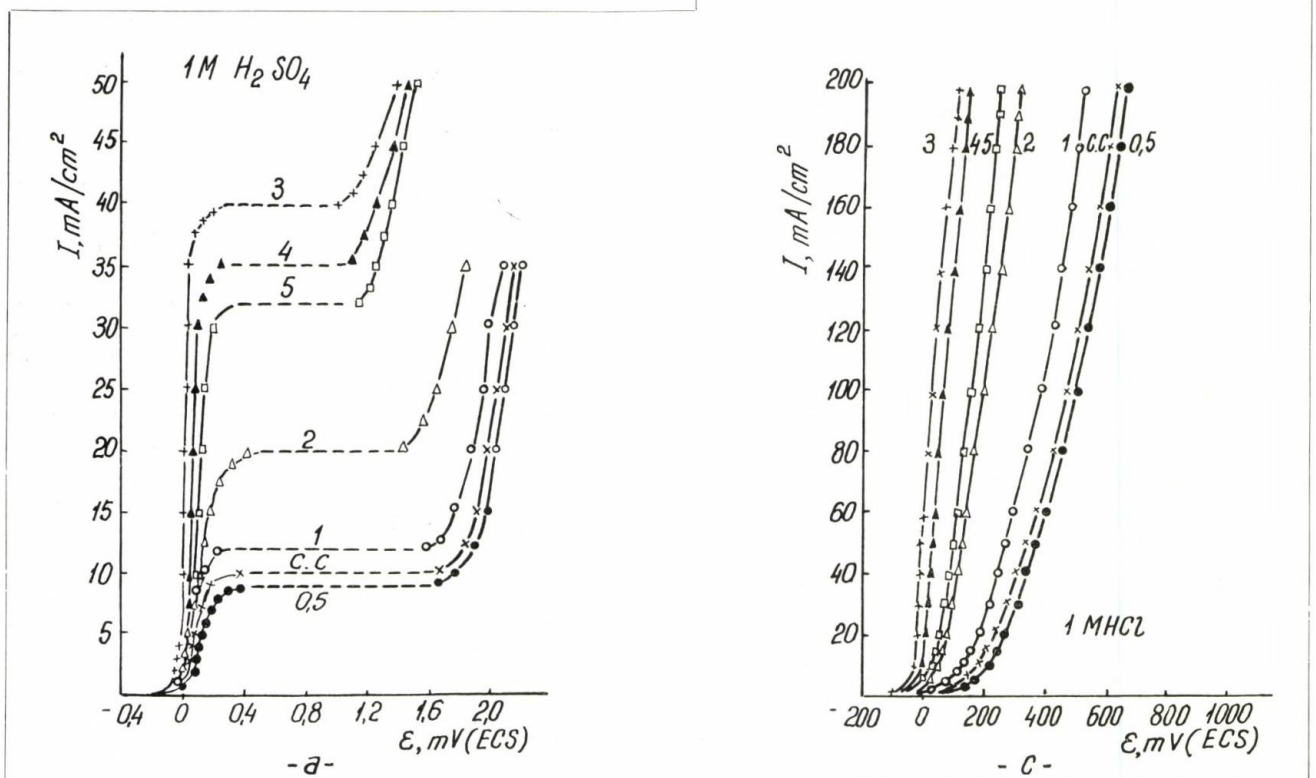


Fig. 1. Curbele densitate de curent — potențial anodic pentru Ni în soluții 1 M H_2SO_4 (*a*), 1 M H_3PO_4 (*b*) și 1 M HCl (*c*) pentru diferite valori ale raportului I_a/I_c:
● — 0,5; × — curent continuu; O — 1; Δ — 2; + — 3; Δ — 4; ◇ — 5.

iar uneori se obţin viteze de dizolvare mai mici decît în curent continuu. Astfel, la o valoare subunitară a raportului ($I_a/I_c = 0,5$) în toate cazurile de electroliţi curba de polarizare este plasată sub curba de polarizare obţinută în curent continuu.

Influenţa curentului ondulat se manifestă mai intens pentru toţi electroliţii la $I_a/I_c = 3$.

Din tabela 1 se observă că în soluţii 1 M H_2SO_4 densitatea curentului critic de pasivizare este în curent continuu 10 mA/cm², iar în curent ondulat creşte la 40 mA/cm².

În soluţie 1 M H_3PO_4 se observă o comportare similară, în schimb valorile densităţii curentului critic sînt mai mici: 3 mA/cm² în curent continuu şi 20 mA/cm² în curent ondulat la $I_a/I_c = 3$.

În cazul dizolvării Ni în soluţie 1 M HCl nu se obţine un palier corespunzător densităţii curentului critic de pasivizare nici la valori ale curentului de polarizare de 500 mA; deci starea de pasivizare este eliminată chiar în curent continuu.

Activarea procesului anodic de dizolvare în prezenţa curentului ondulat este argumentată şi de rezultatele obţinute prin metoda pierderii în greutate.

Cele mai mici cantităţi de metal se dizolvă în acid ortofosforic şi cele mai mari în acid clorhidric. Odată cu creşterea valorii raportului I_a/I_c se dizolvă o cantitate din ce în ce mai mare de metal. Această comportare se explică prin faptul că pe măsură ce creşte intensitatea curentului alternativ creşte şi cantitatea de electricitate în semiperioada anodică a curentului ondulat utilizată pentru dizolvarea metalului.

Tabela 1

DENSITATEA CURENTULUI CRITIC DE PASIVIZARE (mA/cm²) PENTRU Ni ÎN CURENT ONDULAT FUNCŢIE DE RAPORTUL I_a/I_c

Soluţia	Curent continuu	Curent ondulat I_a/I_c					
		0,5	1	2	3	4	5
1 M H_2SO_4	10	9	12	20	40	35	32
1 M H_3PO_4	3	2	6	8	20	18	13

Activarea reacţiei de dizolvare a nichelului în curent ondulat se datorează efectului depolarizant exercitat de curentul alternativ suprapus asupra întregului proces anodic.

Depolarizarea este o funcţie a oscilaţiilor periodice ale potenţialului [3].

Variaţia potenţialului de electrod sub influenţa curentului alternativ suprapus se produce datorită faptului că viteza procesului electrochimic nu este o funcţie liniară a potenţialului de electrod.

Tabela 2

PIERDERI ÎN GREUTATE (g) LA DIZOLVAREA NICHELULUI ÎN CURENT ONDULAT LA DIFERITE VALORI ALE RAPORTULUI I_a/I_c

D_c = 2 A/dm²	I_c = 0,04 A	Timp = 1/2 h	
I_a/I_c	1 M H_2SO_4	1 M H_3PO_4	1 M HCl
Curent continuu	0,0217	0,0220	0,0219
2	0,0241	0,0227	0,0327
4	0,0298	0,0236	0,0393
6	0,0341	0,0244	0,0452
8	0,0372	0,0258	0,0504
10	0,0440	0,0263	0,0647
12	0,0471	0,0275	0,0698
14	0,0501	0,0282	0,0734
16	0,0593	0,0299	0,0851
18	0,0631	0,0345	0,0939
20	0,0740	0,0368	0,1101

În zona activă curba de polarizare este deplasată în cazul curentului ondulat faţă de curba obţinută în curent continuu spre potenţiale mai electronegative (fig. 2).

În soluţie 1 M H_2SO_4 la o densitate de curent de 8 mA/cm² se obţin valori ale potenţialului anodic: date în tabela 3.

Efectul depolarizant maxim se obţine la $I_a/I_c = 3$, unde depolarizarea este 0,115 V.

Mărimea depolarizării depinde de valoarea densităţii curentului continuu: la densităţi de curent mici mărimea depolarizării scade. Astfel, la o densitate de curent de 2 mA/cm² la acelaşi raport $I_a/I_c = 3$ depolarizarea este de numai 0,06 V.

În soluţii de acid ortofosforic la o densitate de curent de 1 mA/cm² şi $I_a/I_c = 3$ se obţine o depolarizare de 0,105 V (tabela 4).

Creşterea densităţii curentului continuu la 1,8 mA/cm² duce la o mărire a depolarizării pînă la valoarea de 0,135 V.

O activare a dizolvării Ni ca urmare a efectului depolarizant manifestat de curentul ondulat se observă şi în soluţii de HCl. (tabela 5).

La o densitate de curent de 40 mA/cm² şi $I_a/I_c = 3$ depolarizarea este de 0,330 V.

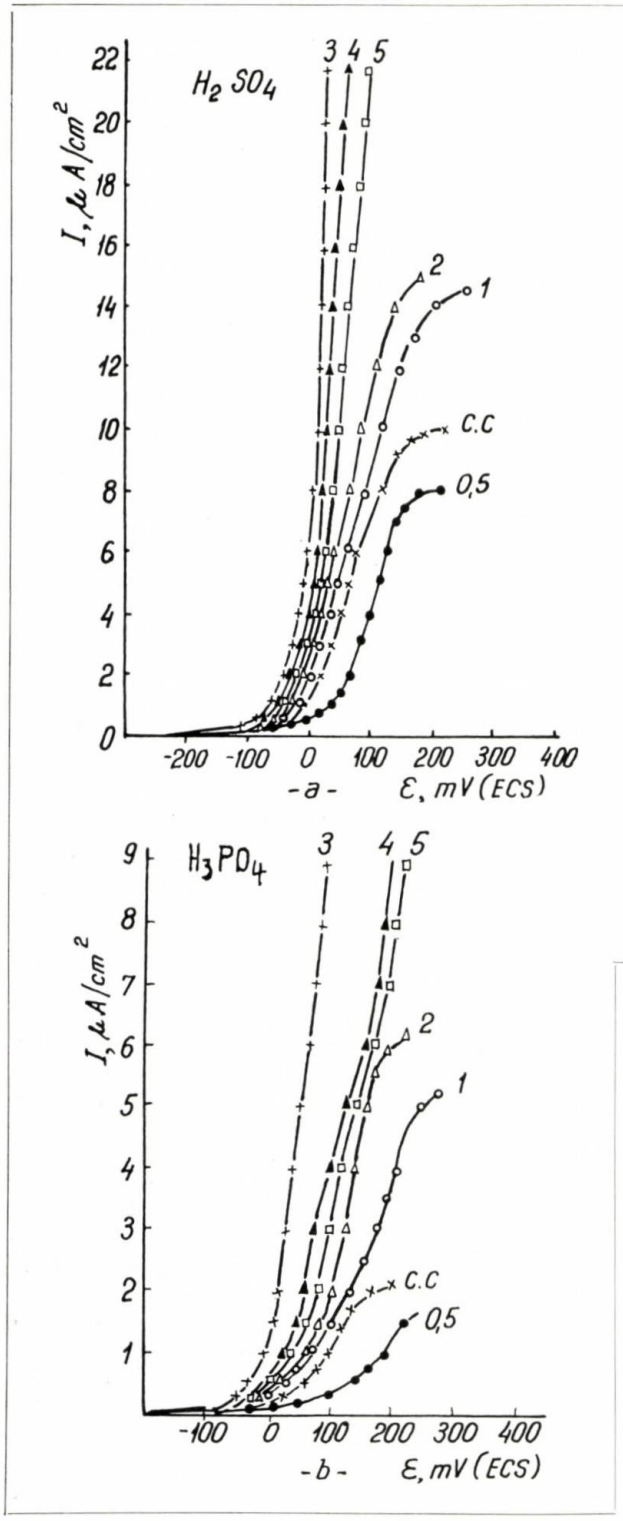
Deci variaţia periodică a potenţialului sub influenţa curentului alternativ suprapus produce o deplasare a supratensiunii în raport cu valoarea determinată în curent continuu. Acest lucru reiese şi din studiul oscilogramelor potential-timp înregistrate pentru reacţia de dizolvare a Ni în H_2SO_4 pentru diferite valori ale raportului I_a/I_c (fig. 3).

Oscilogramele obţinute în curent ondulat au o formă nesinusoidală, mai aplatizată, caracteristică curentului ondulat. Deformarea curbei sinusoidale a curentului alternativ aplicat depinde de intensitatea

Tabela 3

POTENŢIALUL ANODULUI DE Ni ÎN SOLUŢIE 1 M H_2SO_4 LA 8 mA/cm² (CURENT CONTINUU) PENTRU DIVERSE VALORI ALE RAPORTULUI I_a/I_c.

	Curent continuu	Curent suprapus I_a/I_c					
		0,5	1	2	3	4	5
Potenţial, V	0,120	0,240	0,090	0,080	0,005	0,020	0,040



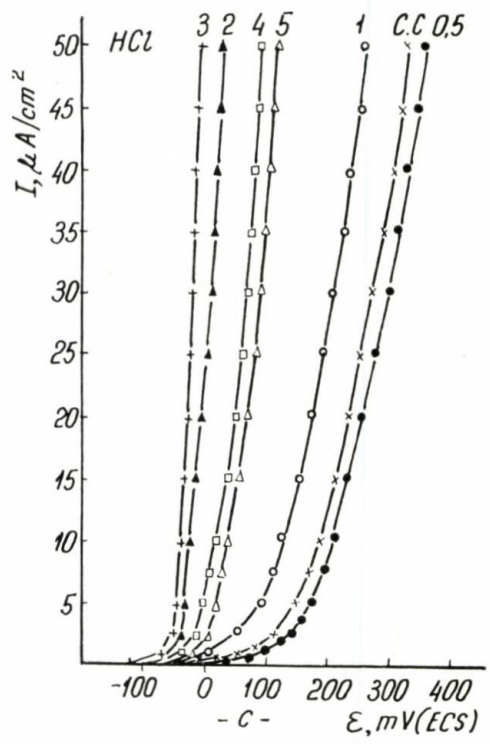


Fig. 2. Curbele de polarizare a nichelului în zona activă de dizolvare pentru diferite valori ale raportului I_a/I_c:

a — acid sulfuric; *b* — acid ortofosforic; *c* — acid clorhidric. *a* şi *b* — O — 0,5; × — curent continuu; O — 1; Δ — 2; + — 3 Δ — 4; ◇ — 5. *c* — (.) — 0,5; × — curent continuu; O — 1; Δ — 2; + — 3; ▲ — 4; □ — 5.

curentului continuu şi de intensitatea curentului alternativ.

La valori mici ale raportului I_a/I_c forma curbei este apropiată de cea liniară, amplitudinea fiind mică, iar depolarizarea fiind aproape nulă.

O dată cu creşterea valorii raportului I_a/I_c se obţine o creştere a amplitudinii şi sinusoida trece sub axa absciselor. La valori mari ale raportului ($I_a/I_c = 5$) apar porţiuni mai mari în domeniul negativ, deci cantitatea de energie electrică cheltuită în procesul catodic este mai mare.

Valoarea medie a supratensiunii calculată prin trecerea unei drepte prin mijlocul oscilogramei ne arată că depolarizarea maximă se obţine la un raport $I_a/I_c = 3$. La rapoarte mai mari valoarea depolarizării scade.

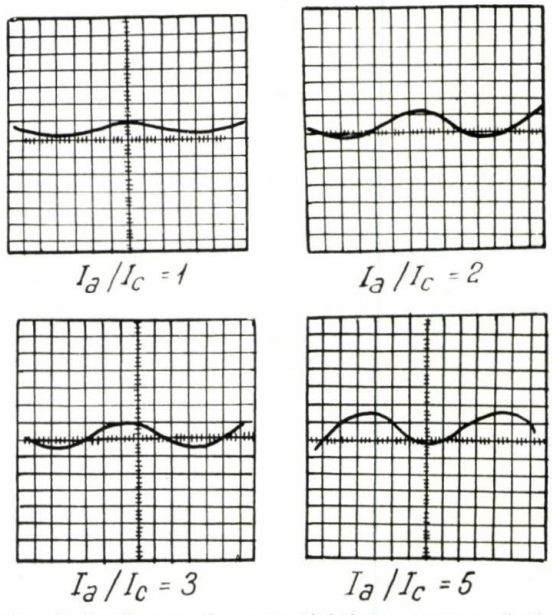


Fig. 3. Oscilogramele potenţial-timp pentru dizolvarea Ni în soluţie 1 M H_2SO_4 în curent ondulat la diferite valori I_a/I_c:

I_c = 1 mA; V = 5 ms/cm; f = 50 c/s.

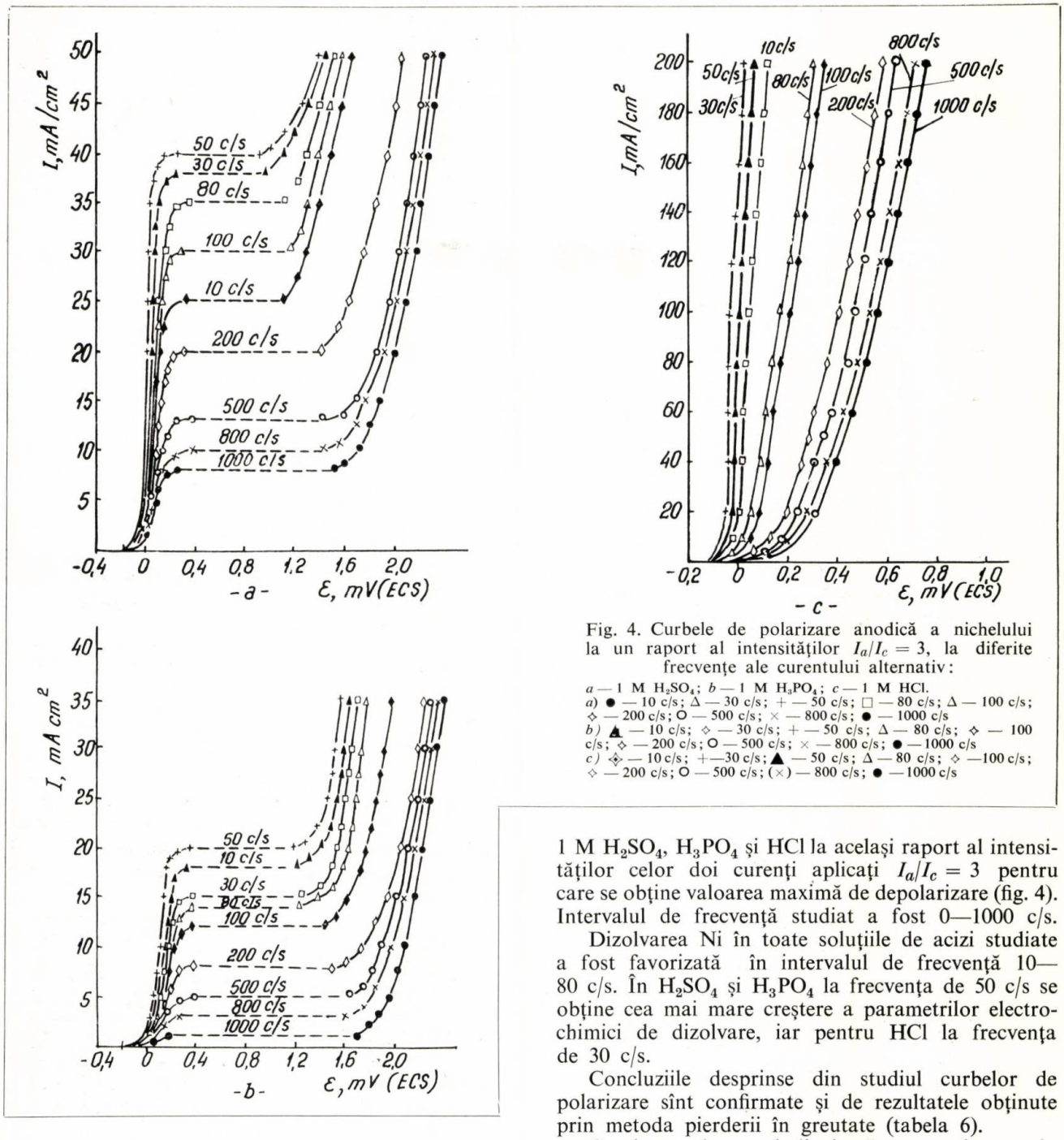


Fig. 4. Curbele de polarizare anodică a nichelului la un raport al intensităţilor $I_a/I_c = 3$, la diferite frecvenţe ale curentului alternativ:

a — 1 M H_2SO_4; *b* — 1 M H_3PO_4; *c* — 1 M HCl.
a) ● — 10 c/s; Δ — 30 c/s; + — 50 c/s; □ — 80 c/s; Δ — 100 c/s; ◇ — 200 c/s; O — 500 c/s; × — 800 c/s; ● — 1000 c/s
b) ▲ — 10 c/s; ◇ — 30 c/s; + — 50 c/s; Δ — 80 c/s; ◇ — 100 c/s; ◇ — 200 c/s; O — 500 c/s; × — 800 c/s; ● — 1000 c/s
c) ◈ — 10 c/s; +—30 c/s; ▲ — 50 c/s; Δ — 80 c/s; ◇ —100 c/s; ◇ — 200 c/s; O — 500 c/s; (×) — 800 c/s; ● — 1000 c/s

Influenţa frecvenţei curentului alternativ

Frecvenţa curentului alternativ este un factor deosebit de important. Cele mai bune rezultate în electroliza cu curent suprapus se obţin utilizînd curent alternativ de joasă frecvenţă. La frecvenţă înaltă acţiunea de depolarizare a curentului alternativ devine nulă [4, 5]. Această comportare este în concordanţă cu deducţiile teoretice, conform cărora numai la frecvenţe joase potenţialul de electrod poate urma variaţiile densităţii de curent [6]. La acelaşi raport I_a/I_c depolarizarea este cu atît mai mare cu cît frecvenţa curentului este mai mică [7, 8].

Pentru a studia influenţa frecvenţei curentului alternativ suprapus asupra dizolvării anodice a Ni s-au trasat curbele de polarizare anodică în soluţii 1 M H_2SO_4, H_3PO_4 şi HCl la acelaşi raport al intensităţilor celor doi curenţi aplicaţi $I_a/I_c = 3$ pentru care se obţine valoarea maximă de depolarizare (fig. 4). Intervalul de frecvenţă studiat a fost 0—1000 c/s.

Dizolvarea Ni în toate soluţiile de acizi studiate a fost favorizată în intervalul de frecvenţă 10—80 c/s. În H_2SO_4 şi H_3PO_4 la frecvenţa de 50 c/s se obţine cea mai mare creştere a parametrilor electrochimici de dizolvare, iar pentru HCl la frecvenţa de 30 c/s.

Concluziile desprinse din studiul curbelor de polarizare sînt confirmate şi de rezultatele obţinute prin metoda pierderii în greutate (tabela 6).

Cantitatea de metal dizolvată este mai mare în intervalul de frecvenţă 10—80 c/s.

Intensificarea dizolvării anodice a Ni în curent ondulat se datoreşte faptului că procesele care au loc în semiperioada catodică a curentului ondulat modifică suprafaţa anodului şi îl menţin în stare activă, fapt care uşurează desfăşurarea procesului anodic de dizolvare.

Nichelul este un metal care prezintă tranziţia activ-pasiv. Pasivizarea lui este legată atît de apariţia pe suprafaţa sa a unui strat de adsorbţie cît şi de formarea fazelor de oxizi.

În semiperioada anodică a curentului ondulat, în rînd cu reacţia de ionizare a metalului are loc adsorbţia oxigenului format. Viteza de creştere a stratului de oxigen adsorbit este determinată de

Tabela 4

POTENȚIALUL ANODULUI DE NICHEL ÎN SOLUȚIE 1 M H_3PO_4 LA 1 mA/cm² (CURENT CONTINUU) PENTRU DIVERSE VALORI ALE RAPORTULUI I_a/I_c.

	Curent continuu	Curent suprapus I_a/I_c					
		0,5	1	2	3	4	5
Potențial, V	0,100	0,185	0,070	0,060	—0,005	0,025	0,035

Tabela 5

POTENȚIALUL ANODULUI DE Ni ÎN SOLUȚIE 1 M HCl LA 40 mA/cm² PENTRU DIFERITE VALORI ALE RAPORTULUI I_a/I_c.

	Curent continuu	Curent suprapus I_a/I_c					
		0,5	1	2	3	4	5
Potențial, V	0,310	0,330	0,235	0,020	—0,020	0,080	0,100

Tabela 6

PIERDERI ÎN GREUTATE (g) LA DIZOLVAREA Ni ÎN CURENT ONDULAT PENTRU DIFERITE FRECVENȚE ALE CURENTULUI ALTERNATIV

I_c = 0.04	I_a/I_c = 10	Timp = 1/2 h	
Frecvența c/s	1 M H_2SO_4	1 M H_3PO_4	1 M HCl
10	0,0269	0,0204	0,0489
30	0,0301	0,0189	0,0558
50	0,0340	0,0230	0,0504
80	0,0298	0,0171	0,0389
100	0,0281	0,0162	0,0351
200	0,0216	0,0147	0,0307
500	0,0193	0,0132	0,0294
800	0,0151	0,0118	0,0221
1000	0,0149	0,0098	0,0206

viteza de difuziune a ionilor hidroxil pe suprafața electrodului.

Stratul de pasivizare ce apare pe electrod în semiperioada anodică este format atît din combinații de adsorbție ale oxigenului cu metalul, cît și din combinații de tipul oxizilor. Porțiunile de suprafață acoperite cu pelicule de oxizi prezintă o barieră pentru difuziunea ionilor metalici.

La schimbarea polarității curentului, combinațiile mai stabile, de tipul oxizilor nu se desfac. Din contră, oxigenul, legat cu atomii superficiali ai metalului prin forțe de adsorbție, se degajă în semiperioada catodică. În acest fel la sfîrșitul semiperioadei catodice pe electrod se mențin numai acele porțiuni ale stratului de pasivizare în care predomină combinații de tipul oxizilor.

În semiperioada anodică următoare dizolvarea metalului începe în „defectele peliculei de pasivizare", adică în acele puncte active de pe suprafața electrodului, care apar ca rezultat al degajării oxigenului adsorbit.

Activarea anodică a metalelor în prezența curentului ondulat este favorizată de o amplitudine mare a curentului alternativ și o frecvență relativ mică.

Viteza de dizolvare a metalului și densitatea curentului critic de pasivizare depind de lungimea semiperioadei anodice. La durate prea mari ale semiperioadei anodice, adică la valori mari ale raportului I_a/I_c sau frecvențe prea mici combinațiile de adsorbție ale oxigenului cu metalul pot să se transforme parțial într-un strat de oxid, care nu mai poate fi desfăcut în semiperioada catodică.

Concluzii

În prezența curentului ondulat se observă o creștere a caracteristicilor electrochimice de dizolvare și de pasivizare a nichelului în mediu acid. Astfel densitatea curentului de pasivizare crește de 4 ori față de valoarea obținută în curent continuu (soluție 1 M H_2SO_4).

Efectul curentului ondulat depinde de raportul intensităților celor doi curenți (I_a/I_c) și de frecvența curentului alternativ. Influența cea mai mare se observă la un raport $I_a/I_c = 3$. Activarea procesului de dizolvare a nichelului este mai accentuată în intervalul de frecvență 10—80 c/s.

Curbele de polarizare în curent ondulat sînt deplasate față de curba obținută în curent continuu spre domeniul potențialelor mai electronegative. Depolarizarea crește odată cu creșterea densității de curent și curba se apropie de densitatea curentului critic de pasivizare.

Studiul dizolvării Ni în curent ondulat prezintă interes practic pentru stabilirea condițiilor de funcționare optimă a electrozilor în sursele chimice de curent, precum și pentru utilizarea anozilor solubili nepasivabili în hidroelectrometalurgie.

Bibliografie

1. Erdey-Gruz, T., Devay, J. Acta Chim. Ac. Sci. Hung. 30, 1962 p. 431.
2. Begunov, G. H., Gorbacev, S. V. J. Fiz. Him. 36, 1952, p. 652.
3. Erdey-Gruz, T., Devay, J., Vajasdy, I., Horanyi, Gh. Magy. Kem. Foly. 67, 1961, p. 244.
4. Mihailovschi, J. N. J. Fiz. Him. 37, 1953, p. 946.
5. Costa, J. M., Hoare, P. H. Corrosion Sci. 2, 1962, p. 269.
6. Tomașov, N. D., Altovschi, P. M., Kușnerev, M. K. Dokl. Ak. Nauk. SSSR, 141, 1961, p. 913.
7. Begunov, G. H., Gorbacev, S. V. J. Fiz. Him. 38, 1964, p. 785.
8. Sharns El Din, A. M., Abd El Wahab, F. M. Electrochim. Acta 10, 1965, p. 1127.

✧ ✧ ✧ ✧ ✧

Rodica Cornelia Zeana și Alexandru Zeana

Cercetări privind comportarea lindanului în procesul de epurare biologică cu nămol activ

Utilizarea pesticidelor în ultima jumătate de secol a fost de o reală valoare în eradicarea multor boli și în creșterea productivității agricole dar, în urma folosirii lor intense, efectele nedorite n-au întîrziat să apară. Evaluarea poluării mediului cu pesticide a relevat existența de reziduuri în sol, apă, produse alimentare. Problema impune o cercetare deosebit de atentă întrucît prezența pesticidelor în mediu afectează sănătatea publică și securitatea aprovizionării cu apă potabilă.

Dintre diferitele categorii de pesticide, compușii organoclorurați prezintă un interes aparte datorită deosebitei lor stabilități și îndelungatei persistențe. Deși puțin solubil în apă (solubilități de 0,5—10,0 mg/l funcție de dimensiunea particulelor [2,3]), lindanul are un puternic efect toxic asupra organismelor acvatice și, în special, asupra formelor superioare de viață. La concentrații de ordinul a μg/l, lindanul acționează asupra sistemului nervos al peștilor provocînd simptome caracteristice de intoxicare după care survine moartea prin anoxie datorată paralizării centrilor nervoși.

Demn de luat în considerație este mecanismul de amplificare biologică: în inelele succesive ale lanțului trofic concentrația de pesticid este din ce în ce mai mare [5] și pe această cale se întrevede efectul indirect, potențial nociv, asupra omului.

Lindanul dispare relativ repede din apă pentru a se regăsi însă în concentrații crescute în sedimentele de fund, vegetația și fauna acvatică. Tendința de a se concentra pe materia în suspensie se datorește caracterului său hidrofob [1]. Sorbția pesticidului este un fenomen complex: în anumite condiții se realizează și o desorbție, stabilindu-se astfel un sistem dinamic în echilibru, sistem influențat de diferiți factori, cum ar fi: natura particulelor în suspensie, conținutul sedimentului în materie organică, concentrația sărurilor minerale în mediu, *p*H și temperatura. Este unanim recunoscut că pe măsură ce conținutul sedimentului în materie organică crește și capacitatea de adsorbție a sedimentului este mai mare [1, 5].

Din punctul de vedere al stabilității pesticidului trebuie discutată rezistența lui la degradare chimică și biologică. Încercările de degradare chimică folosind oxidanți puternici [2, 3, 4] (substanțe clorigene, peroxizi, ozon) nu au dat satisfacție.

În condițiile de activitate biologică lindanul se comportă diferit, funcție de concentrația oxigenului în sistem.

În sistem aerob s-a demonstrat că lindanul este inert față de nămolul activ [1, 4], fiind în același timp netoxic pentru microorganisme.

Hill și McCarty [1] au demonstrat că în sistem anaerob se realizează degradarea lindanului, stabilind chiar că degradarea pare să urmeze cinetica unei reacții de ordinul I atunci cînd se folosește nămol îngroșat și cinetica unei reacții de ordinul 0 atunci cînd se folosește nămol diluat. Raghu și Mac Rae [6, 7] au dat dovada evidentă a susceptibilității lindanului la biodegradare în sol în condiții anaerobe: eliberarea în mediu sub formă ionică a clorului legat covalent în molecula γ-hexaclorciclohexanului. Autorii au izolat și bacteria anaerobă activă în degradarea lindanului, o specie de Clostridium.

S-a sugerat că degradarea pesticidului se produce pe cale enzimatică și este legată de mecanismele de detoxifiere, constînd în fapt într-o dehidroclorinare enzimatică [1, 5]. Ideea este susținută de observația că insectele dobîndesc rezistență la pesticid tocmai datorită capacității lor de a-și dezvolta și perfecționa anumite mecanisme de detoxifiere [8].

Se reține deci posibilitatea degradării biologice a lindanului numai în condiții anaerobe, condiții care în mediul natural pot fi întîlnite doar în sisteme acvatice liniștite sau în soluri submerse. Pentru apele de suprafață curgătoare problema poluării cu γ-hexaclorciclohexan rămîne nerezolvată, fiind în același timp deosebit de acută prin multiplele și gravele inconveniente implicate.

I. CERCETĂRI EXPERIMENTALE

1. Obiectiv de cercetare

S-a urmărit a se demonstra că epurarea biologică aerobă, deși nu este un mijloc de degradare a lindanului, poate fi totuși o cale de îndepărtare a pesticidului din apele uzate. Ținîndu-se seama de caracterul hidrofob al compusului, s-a pornit de la ideea că acesta, o dată ajuns în aerotancul unei instalații de epurare biologică, se va adsorbi pe nămolul activ în suspensie sau, mai mult, se va solvi în fracțiunea lipidică conținută de acesta. Dacă nămolul activ are o viteză de creștere mare, o dată cu excedentul de nămol activ care se evacuează în mod normal, se va îndepărta evident și cantitatea de lindan adsorbită pe el. Nămolul excedentar se prelucrează prin mineralizare (frementare anaerobă, oxidare) sau se incinerează și pe aceste căi lindanul poate fi degradat sau distrus. S-ar ajunge așadar la posibilitatea eli-

minării din apele uzate și chiar din circuitul natural a unei cantități oarecare de lindan cu condiția ca rata de creștere a nămolului activ pe care lindanul se adsoarbe să fie suficient de mare și, deci, ca epurarea biologică să se realizeze în bune condițiuni.

2. Metode de experimentare

Pentru a fi îndeplinită condiția enunțată s-a ales ca substrat al dezvoltării nămolului activ o apă uzată industrială foarte bine asimilabilă, și anume cea rezultată din fabricarea alcoolilor C_4—C_8 prin procedeul de oxosinteză. Impurificatorii organici majori ai acestor ape uzate sînt compuși biodegradabili: alcooli (2-etil-hexanol, *n*- și izo-butanol), aldehide (butirică), săruri de sodiu ale unor acizi organici (formiat, butirat). Epurarea biologică a acestor ape uzate în condiții convenabile de încărcare și timp de aerare se realizează cu randamente foarte bune, iar nămolul activ se dezvoltă normal avînd o viteză de creștere relativ ridicată (0,35 g s.v./g CBO_5 îndepărtat).

La aceste ape uzate s-a adăugat lindanul în concentrații diferite (între 1 și 10 mg/l) și, urmărind mersul epurării biologice, atenția a fost îndreptată spre sesizarea unor eventuale efecte nefavorabile asupra nămolului activ produse de insecticid.

Pentru concentrația de 10 mg lindan/l apă uzată, concentrație care corespunde cu limita de solubilitate maximă în apă indicată de literatură, instalația de epurare biologică a fost controlată și prin analize de impurificator specific, lindanul fiind dozat gaz-cromatografic în influent, efluent și în extractul de nămol.

Instalațiile de epurare biologică folosite în cercetare, modele de laborator în sistem complet amestecat, au fost exploatate menținînd constanți următorii parametri funcționali: — încărcarea organică a nămolului activ în limitele 1,07—1,18 g CCO/g s.v.zi sau exprimată în CBO_5 0,42—0,57 g CBO_5/g s.v.zi, încărcare găsită optimă pentru epurarea biologică a apelor uzate folosite;

— timpul de retenție mediu în bazinul de aerare: 9 ore;

— sistemul de aerare folosit: insuflarea de aer cu un debit de 9 l/oră, regim care asigură o concentrație de oxigen în aerotanc între 2 și 5 mgO_2/l și menținerea în suspensie omogenă a nămolului activ;

— recircularea nămolului activ realizată cu un sistem air-lift aproximativ 100% din debitul influent;

— evacuarea nămolului excedentar efectuată periodic funcție de creșterea de nămol activ determinată;

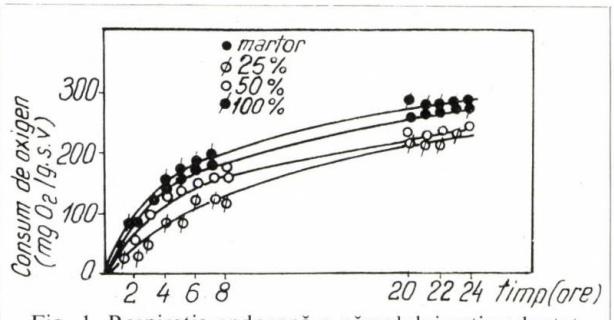


Fig. 1. Respirația endogenă a nămolului activ adaptat în prezența soluției de lindan la limita de solubilitate în apă distilată.

— elementele biogene N și P adăugate în forma cea mai ușor asimilabilă (uree, fosfat de sodiu) în concentrații calculate funcție de încărcarea influentului.

Fiziologia și funcționalitatea nămolului activ au fost urmărite și prin teste respirometrice în diferite condiții: prezența substratului ușor asimilabil (apa uzată de bază), prezența lindanului în concentrațiile testate. Rezultatele s-au corelat cu observațiile de morfologie a biocenozei.

3. Tehnici analitice

Pentru controlul funcționării instalației de epurare biologică au fost efectuate analize uzuale standardizate: CCO, CBO_5, pentru influent și efluent, suspensii uscate și volatile pentru exprimarea creșterii biomasei, indicele volumului de nămol, oxigen dizolvat în aerotanc.

Pentru separarea și dozarea lindanului s-a folosit gaz-cromatograful japonez Shimadzu GC-1C cu detector cu ionizare în flacără. Condițiile cromatografice pentru detectarea γ — HCH au fost:

- gaz purtător — azot la presiunea 0,7 atm; viteza de curgere 70 ml/min;
- coloana din oțel inoxidabil de lungime 2 m, diametru interior 4 mm; pat: rășină siliconică 5% SE30 pe Gas-Chrom P de 60—80 mesh;
- temperatura de injecție: 250°C;
- temperatura coloanei: 140°C;
- temperatura de detecție: 250°C;
- volumul probelor: 5 microlitri măsurați cu seringa Hamilton.

Pentru detector:

- debit hidrogen: 60 ml/min;
- presiune aer: 0,9 atm.

Electrometrul Shimadzu EM-1B sensibilitate 10^4 respectiv 10^9 ohm rezistența conectată în serie cu flacăra, în domeniul 0,1—3,2 V.

Din mediul lichid (influentul și efluentul instalației) lindanul a fost extras în pîlnie de separare dintr-un volum adecvat de probă folosind ca solvent eter etilic. În cazul lindanului adsorbit sau solvit în nămolul activ, extracția s-a efectuat în aparat Soxhlet (3 cicli/h timp de 3 h) după ce, în prealabil, nămolul activ uscat la 20°C a fost mojarat, cîntărit (s-a determinat umiditatea și conținutul de materii volatile pentru calcul) și introdus în cartuș Schleicher & Schüll.

Pentru experimentările respirometrice s-a folosit un aparat Warburg cu volum și temperatură constante și presiune variabilă. A fost folosit nămol activ adaptat la apa uzată de bază în suspensie omogenă. Lindanul a fost testat la limita de solubilitate în apă distilată, în apa uzată de bază, precum și în soluție metanolică.

II. DISCUTAREA REZULTATELOR

1. Experimentări respirometrice

La limita sa de solubilitate în apa distilată, lindanul nu afectează vizibil respirația unui nămol activ adaptat (fig. 1), în sensul că nu este toxic, nici asimilat. Solubilitatea fiind însă foarte mică, încărcarea organică corespunzătoare este redusă.

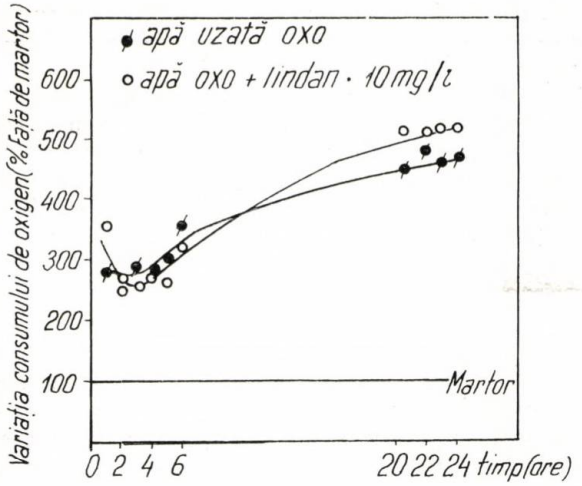


Fig. 2. Variația procentuală a consumului de oxigen pentru apa uzată oxo și pentru aceeași apă uzată cu un conținut de 10 mg lindan/l.

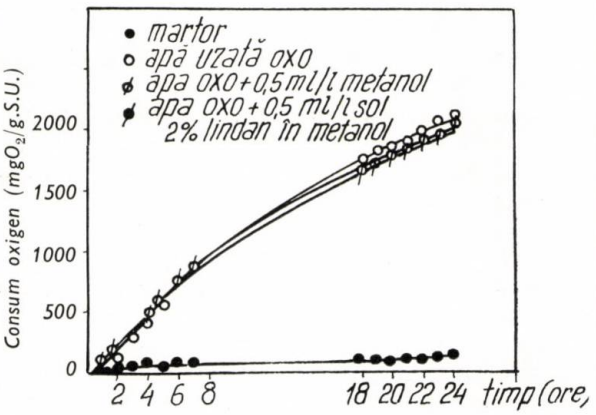


Fig. 3. Dinamica respirației endogene a nămolului activ în prezența apei uzate oxo, a apei cu metanol și a apei cu soluție metanolică de lindan (10 mg/l). C.C.O. resp.: 1 480, 1 780, 1 780 mgO_2/l.

Faptul că lindanul nu influențează în sens negativ metabolizarea apei uzate oxo se observă în figura 2. Mersul orar al unei experimentări respirometrice (fig. 3) indică valori ale oxigenului consumat aproape identice pentru apa uzată oxo, apa uzată și solvent, apa uzată și soluție metanolică a pesticidului, la valori apropiate ale încărcării organice.

Alegîndu-se metanolul ca cel mai bun solvent pentru lindan și studiindu-se comportarea respirometrică a nămolului activ la diferite încărcări specifice (4,6—9,2—18,4 mg lindan/g.s.v.) (fig. 4) se observă că în toate cazurile respirația în prezența lindanului este ușor scăzută față de respirația în prezența solventului. Exprimată în viteze de respirație, această observație este redată în figura 5. Întrucît diminuarea respirației este practic constantă de la cea mai mică încărcare specifică pînă la cea mai mare, se conclude că nu există o proporționalitate între încărcarea specifică și caracterul „inhibant" al lindanului.

Deoarece pentru încărcări specifice pînă la aproximativ 9 mg lindan/g.s.v., respirația nămolului activ în prezența lindanului și a solventului său este superioară valorilor respirației endogene, se poate stabili această valoare ca limită admisibilă de încărcare specifică. De altfel, în condițiile incidente în practică această limită nu poate fi depășită, solubilitatea redusă a lindanului în apă intervenind ca factor limitativ.

2. Epurarea biologică a apei uzate oxo în prezența a diferite concentrații de lindan

Rezultatele obținute pentru epurarea biologică a apei uzate oxo în prezența unor concentrații crescînde de lindan confirmă ideea că tratabilitatea acestei ape uzate nu este influențată nefavorabil de

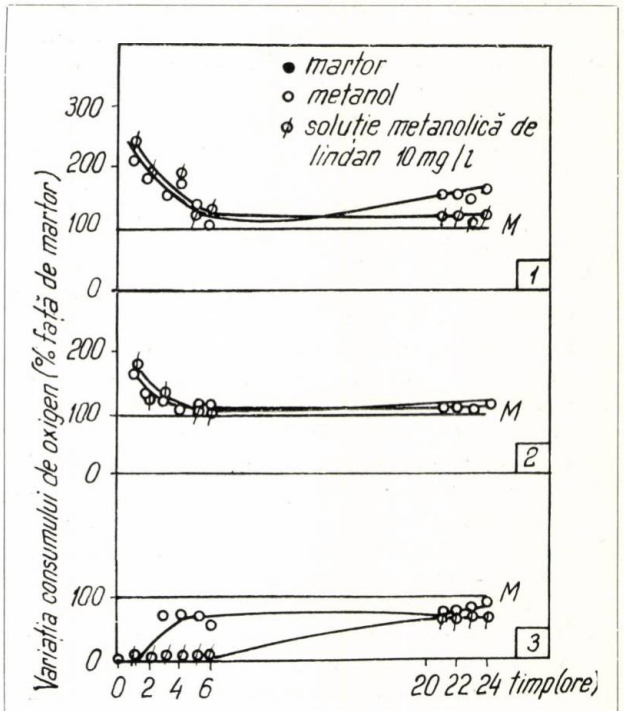


Fig. 4. Variația procentuală a consumului de oxigen pentru metanol și soluție metanolică de lindan la diferite încărcări specifice. 1—4,6; 2—9,2; 3—18,4 mg lindan/g.s.v.

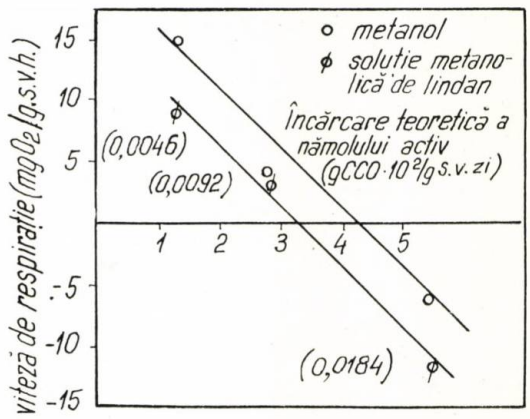


Fig. 5. Variația vitezelor de respirație în funcție de încărcarea organică pentru respirația endogenă a nămolului activ adaptat în prezența soluției metanolice de lindan și a metanolului. Cifrele din paranteze reprezintă încărcările specifice în lindan.

Tabela 1

VALORILE MEDII STATISTICE ALE CARACTERISTICILOR OBȚINUTE ÎN EXPLOATAREA INSTALAȚIILOR DE EPURARE BIOLOGICĂ

Inst. nr.	Conc. lindan mg/l	CCO, mgO_2/l		R%	CBO_5, mgO_2/l		R%	Inc. org. a nămolului		Conc. nămol. g.s.v./l	Caract. n.a.		Rap. CBO_5	Rata de creștere nămol (g.s.v./g CBO_5 îndep. zi
		infl.	efl.		infl.	efl.		gCCO g.s.v. zi	$gCBO_5$ g.s.v. zi		vol. din s.u %	Ind. Mohlman	CCO infl.	
0	0	1039	92	90,9	504	17	96,6	1,18	0,57	2,07	85	212	0,48	0,277
1	1	1162	112	90,3	523	19	96,3	1,07	0,48	2,90	86	190	0,45	0,280
2	5	1197	118	89,7	479	26	94,6	1,12	0,45	2,79	86	245	0,40	0,263
3	10	1376	147	89,3	511	39	92,4	1,14	0,42	3,11	86	260	0,37	0,229

Tabela 2

REZULTATELE PRIVIND COMPORTAREA PESTICIDULUI ÎN PROCESUL DE EPURARE BIOLOGICĂ

Data	Conc. lindan mg/l		R%	Cantit. lindan mg		Lindan îndepărtat, mg	Conc. n.a. g.s. v./l	Cantit. n.a. g.s. v.	Lindan aplicat, mg/g.s. v.	Lindan îndep. mg/g.s.v.	Lindan adsorbit dozat, mg/g.s.v.
	infl.	efl.		infl.	efl.						
1.03	8,60	0,23	97	68,80	1,84	66,96	3,13	9,39	7,32	7,13	—
5.03	8,48	0,76	91	67,84	6,08	61,76	2,61	7,83	8,66	7,89	1,05
8.03	9,02	0,95	89	72,16	7,60	64,56	2,91	8,73	8,26	7,39	2,90
12.03	7,85	0,33	96	62,80	2,64	60,16	2,55	7,65	8,21	7,86	3,13
15.03	7,14	0,51	93	57,12	4,08	53,04	2,74	8,22	6,95	6,45	3,84
19.03	8,83	0,92	89	70,64	7,36	63,28	2,79	8,37	8,44	7,56	4,37
22.03	8,17	1,00	88	65,36	8,00	57,36	2,47	7,42	8,81	7,73	1,82

n.a. — nămol activ;
s.u. — substanță uscată 105°C;
s.v. — substanță volatilă 600°C.

prezența pesticidului pînă la o concentrație egală cu limita sa de solubilitate în apă. În tabela 1 se prezintă valorile medii statistice ale randamentelor obținute în exploatarea instalațiilor martor (apa uzată ca atare) și a celor conținînd diferitele concentrații de lindan (1,5 și 10 mg/l). Scăderea randamentelor de epurare exprimate în CCO și CBO_5 pentru apa uzată cu conținut de lindan 10 mg/l față de martor (fig. 6 *a*, *b*) fiind de numai 2 respectiv 4%, iar rata de creștere nefiind semnificativ alterată, se poate trage concluzia că lindanul nu perturbează mersul normal al procesului.

Caracteristicile microscopice ale nămolului activ au fost singurele care au suferit variații mai importante: o dată cu creșterea concentrației de lindan s-a constatat dezvoltarea unei biocenoze mai sărace în specii și având flocoane de dimensiuni mai mici. Celelalte caracteristici ale nămolului activ: conținutul de materii volatile, indicele volumului de nămol, nu au suferit modificări.

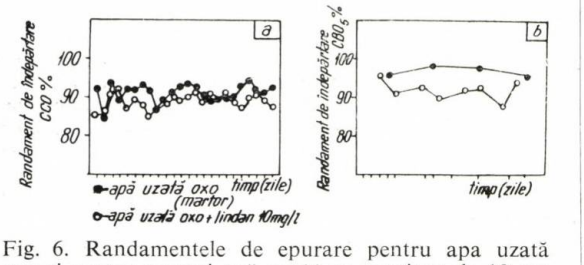


Fig. 6. Randamentele de epurare pentru apa uzată oxo și pentru aceeași apă uzată cu conținut de 10 mg lindan/l.

3. Comportarea pesticidului în procesul de epurare biologică

La prima administrare a lindanului în instalația de epurare biologică, dozările gaz-cromatografice pentru influent și efluent demonstrează că se îndepărtează din sistem aproximativ 97% din cantitatea adăugată. Pesticidul poate fi îndepărtat din faza apoasă pe două căi: volatilizare prin aerare și adsorbție pe nămolul activ. În acest caz, al primei administrări, procentul de îndepărtare din sistem este mărit prin intermediul celei de a doua căi, diferită față de situația de echilibru: capacitatea de adsorbție a nămolului activ este maximă.

Determinările ulterioare conduc la randamente de îndepărtare a lindanului ceva mai scăzute (valoarea medie 92%) (tabela 2). Există o bună proporționalitate între cantitatea de lindan îndepărtat și încărcarea specifică aplicată (fig. 7).

Concentrațiile în extractul de nămol, dispersate pe un domeniu relativ larg 1,05—4,37 mg/g substanță volatilă, dau o valoare medie de 2,85 mg lindan/g s.v., cifră ce poate fi apreciată ca o cantitate medie de pesticid ce se adsoarbe pe nămolul activ în condiții de funcționare a sistemului la echilibru. Fluctuațiile valorilor de pesticid dozat în extractul de nămol își pot găsi o explicație în neritmicitatea evacuării excedentului de nămol, fapt impus de necesitățile analitice.

Din întreaga cantitate de lindan îndepărtat, fracțiunea adsorbită nu reprezintă o parte constantă, procentual variind între 40 și 60%. Ambele fenomene prin care se îndepărtează lindanul, volatilizarea și adsorbția sînt dificil de controlat, iar adsorbția în

mod deosebit, adsorbantul fiind un material viu caracterizat de eterogeneitate și inconstanță compozițională privind fracțiile: proteică, glucidică și lipidică. Încercarea de a stabili o legătură între cantitatea de lindan adsorbit pe nămol și procentul de lipide al acestuia nu a dus la rezultate satisfăcătoare.

Corelînd valoarea concentrației de echilibru a lindanului adsorbit cu rata zilnică de creștere a nămolului activ se poate estima cantitatea de pesticid adsorbit ce se poate îndepărta zilnic o dată cu nămolul excedentar:

— rata de creștere a nămolului activ: 0,23 g s.v./g CBO_5 îndep.

— concentrația de echilibru a lindanului adsorbit pe nămol activ: 2,85 mg lindan/g.s.v.

$$0{,}23 \frac{\text{g.s.v.}}{\text{g } CBO_2 \text{ îndep.}} \cdot 2{,}85 \frac{\text{mg. lindan}}{\text{g.s.v.}} = 0{,}65 \frac{\text{mg. lindan}}{\text{g } CBO_5 \text{ îndep.}}$$

Cifra pare insignifiantă, însă raportată la o stație industrială de epurare biologică care prelucrează zilnic tone CBO_5, se ajunge la cantități importante de pesticid îndepărtat din apele uzate.

III. Concluzii

Deși are o toxicitate atît de ridicată față de organismele superioare, lindanul nu este nociv pentru microorganismele nămolului activ.

Din punctul de vedere al biodegradabilității lindanul poate fi caracterizat ca inert, netoxic-nedegradabil.

Pînă la o concentrație care atinge limita sa de solubilitate în apă, lindanul nu influențează în sens negativ mersul epurării biologice pentru o apă uzată cu bune caracteristici de tratabilitate.

Dat fiind caracterul său puternic hidrofob, lindanul are tendința de a se adsorbi pe nămolul activ în suspensie într-o instalație de epurare biologică. Ordinul de mărime a concentrației de echilibru găsite a lindanului adsorbit este de 2—3 mg/g.s.v. Valorile pot varia în funcție de condițiile date.

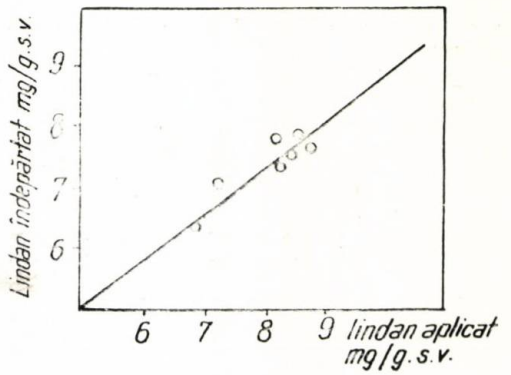


Fig. 7. Relația între încărcarea specifică aplicată și cantitatea de pesticid îndepărtată pe unitate de masă activă (g.s.v.).

Fiind asigurată condiția ca rata de creștere a nămolului activ pe care lindanul se adsoarbe să fie suficient de mare, se poate îndepărta zilnic o oarecare cantitate de lindan, o dată cu nămolul excedentar ce se evacuează.

Prelucrarea nămolului activ excedentar prin îngroșare, filtrare și incinerare face ca și pe această cale, a epurării biologice, să se poată îndepărta din circuitul natural o cantitate oarecare de lindan.

Bibliografie

1. Hill, W. D., McCarty, L. P. „Anaerobic Degradation of Selected Chlorinated Hydrocarbon Pesticides" JWPCF, aug. 1967.
2. Buescher, C. A., Dougherty, J. H. și Skrinde, R. T. „Chemical Oxidation of Selected Organic Pesticides" JWPCF, aug. 1964.
3. Robeck, G. C., Dostal, K. A., Cohan, J. M. și Kreissl, J. F. „Effectiveness of Water Treatment Processes in Pesticide Removal" JAWWA febr. 1965.
4. Leigh, M. G. „Degradation of Selected Chlorinated Hydrocarbon Insecticides" JWPCF noiemb. 1969.
5. Ju-Chang Huang. „Organic Pesticides in the Aquatic Environment", Water & Sewage Works, mai 1971.
6. Raghu, K., MacRae, I. C. Science, 154, 1966, p. 263.
7. MacRae, I. C., Raghu, K. și Bautista, H. M. Nature, 221, mart. 1969.
8. Mason, H. I. și Smith, J. N. „Comparative Biochemistry — A Comprehersive Treatise" VI — Cells and Organisms, Cap. VIII Academic Press New York, 1964.

■ ■ ■

BREVET Nr. 56384

Complementară la invenția: 52233 Int. cl.: Co7c55/14
Dosar nr. 61765 Cl: 12 0, 11
Data înregistrării: 05.12.1969 C Z.U.: 547.485.8
Data publicării: 06.03.1974

Autori: dr. ing. D. Goidea
ing. Teodor Petruc
ing. Livia Popescu
ing. Ion Stoica

Titular: Institutul de cercetări pentru chimizarea petrolului — Petrochim, Ploiești

Invenția descrisă, se referă la un procedeu perfecționat de obținere a acidului adipic, față de cel descris în invenția principală.

Acest procedeu realizează sinteza acidului adipic prin oxidarea ciclohexanolului, a ciclohexanonei, a amestecurilor acestora sau a produselor rezultate la oxidarea cu aer a ciclohexanului, folosind un aparat de contactare gaz-lichid, în care are loc faza de preoxidare. Acest aparat este diferențiat în două zone cu acțiune distinctă, zona inferioară care să favorizeze reacția de chimisorbție menținută la temperatura de 40—70°C și o zonă superioară menținută la temperatura de 5—20°C.

Acest procedeu prezintă avantajul că favorizează recuperarea cît mai completă a oxizilor de azot activi, realizînd totodată o scădere a consumului de acid azotic prin recuperarea lui din oxizii de azot din gazele de reacție.

E. Roman

Influența impurităților asupra coroziunii unor metale și aliaje în fenol

Majoritatea metalelor și aliajelor sînt stabile în fenol pur pe un domeniu larg de temperatură (de la temperatura camerei pînă la punctul de fierbere și chiar în fază de vapori). Astfel, fierul și oțelurile sînt în stare pasivă în prezența fenolului, fenomen ce este observat, în special, la concentrații mici de apă [1]. Cuprul și alama sînt rezistente la acțiunea fenolului pe domeniul de temperatură 20—180°C. Aceeași comportare este indicată în literatura de specialitate atît pentru aluminiu și aliajele sale [2], cît și pentru nichel și aliaje de nichel [3].

Apariția coroziunii metalelor și aliajelor în fenol se datorește, în principal, prezenței impurităților organice și anorganice. Condițiile de lucru specifice instalațiilor industriale — impurități, temperatură, circulația fluidului — duc nu numai la o creștere pronunțată a vitezei generale de coroziune, ci și la apariția unor forme periculoase de coroziune: coroziune fisurantă sub tensiune, coroziune în pitting etc. Astfel, concentrații de peste 1% apă duc la o creștere destul de importantă a vitezei de coroziune pentru oțeluri inoxidabile, oțel carbon, cupru, alamă și aluminiu. Prezența acizilor organici [4] sau anorganici [5], compușilor cu sulf [6], precum și a sărurilor (în prezența apei) determină apariția coroziunii în pitting sau fisurarea oțelurilor inoxidabile. Cuprul și alama se corodează intens în prezența apei și a acizilor organici, colorînd în același timp fenolul.

Pentru zonele critice ale instalațiilor de fenol sînt recomandate oțeluri inoxidabile cu un conținut mai mare de nichel și crom și aliate cu molibden (tip Uranus B-6). De asemenea, nichelul și, în special, oțelul placat cu nichel pot fi utilizate pentru toate etapele de obținere a fenolului.

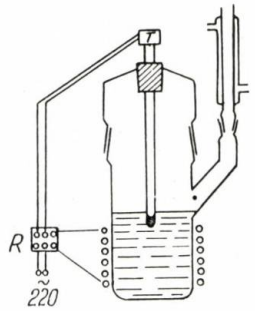


Fig. 1. Celula folosită pentru determinarea vitezei de coroziune în fenol pur și impur la temperatura de 100°C.

În continuare sînt prezentate cîteva rezultate experimentale privind efectele impurităților în comportarea la coroziune a cîtorva metale și aliaje în fenol.

Încercări experimentale

Efectul impurităților asupra coroziunii în fenol s-a urmărit pe probe din cupru, alamă, nichel și 4 oțeluri inoxidabile (tabela 1).

Tabela 1

COMPOZIȚIA OȚELURILOR INOXIDABILE FOLOSITE

Nr.	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	C	Si
1	0,88	19,0	8,8	0,418	0,75	0,093	0,49
2	1,44	19,5	12,7	1,24	0,44	0,116	0,31
3	0,15	19	7,6	0,505	—	0,166	1,21
4	1,49	18,1	7,6	—	0,67	0,133	0,64

Înainte de introducerea în mediu corosiv, probele din cupru, alamă și oțel inoxidabil au fost polizate mecanic cu hîrtie metalografică și degresate în benzen la fierbere timp de 10 min. Probele din oțel inoxidabil au fost activate chimic într-un amestec de HF și HNO_3 timp de 10 min, iar probele din alamă, cupru și nichel în soluție de HCl 10%.

Viteza de coroziune s-a calculat prin metoda pierderii în greutate. Mediile corosive utilizate au fost: fenol pur, fenol cu 10% apă, fenol cu 10% apă și acid sulfuric, fenol cu 10% apă și acid acetic, fenol cu 10% apă și clorură de sodiu. Concentrația impurităților a fost de 500 p.p.m.

Probele au fost menținute în mediu corosiv timp de 100 de ore la temperatura de 100°C. Celula de lucru este prezentată în figura 1. Încălzirea este asigurată de o rezistență de încălzire exterioară, iar temperatura este controlată de un termometru de contact și un releu.

Rezultate și discuții

Comportarea la coroziune în fenol pur și impur a metalelor și aliajelor studiate (tabela 2) este analizată separat.

Tabela 2

VITEZA DE COROZIUNE ÎN FENOL PUR ȘI IMPUR

Nr.	Metal	Viteza de coroziune mm/an				
		fenol	+ H_2O	+ H_2O + ac. sulf.	+ H_2O + NaCl	+ H_2O + ac. acet.
1	nichel	0,0001	0,0002	0,026	0,001	0,006
2	cupru	0,0024	0,011	0,043	—	0,018
3	alamă	0,0048	0,027	0,094	—	0,034
4	oțel 1	0,002	0,001	0,009	0,001	0,005
5	oțel 2	0,002	0,001	0,005	0,006	0,002
6	oțel 3	0,002	0,0022	0,06	0,008	0,005
7	oțel 4	0,001	0,002	0,09	0,007	0,003

a. *Nichel*

Nichelul are o rezistență foarte mare la acțiunea fenolului pur ceea ce corespunde cu datele din literatura de specialitate. În amestecul de fenol și apă, viteza de coroziune crește, rămînînd totuși la valori mici. Aceeași comportare este evidentă și în prezența clorurii de sodiu. Adăugarea acidului acetic și a acidului sulfuric determină o creștere importantă a vitezei de coroziune. Aceste rezultate sînt explicabile dacă se ține seama de acțiunea destul de corosivă a acidului acetic și sulfuric asupra nichelului, chiar la concentrații mici, pentru temperaturi de ordinul a 100°C.

b. *Cupru și alamă*

Influența impurităților asupra coroziunii cuprului și alamei în fenol este asemănătoare. Pentru toate mediile studiate cuprul este de circa două ori mai rezistent decît alama.

Atît cuprul, cît și alama sînt foarte stabile în fenol pur. Adăugarea apei în proporție de 10% duce la o creștere a vitezei de coroziune de aproximativ 5 ori. În celelalte medii viteza de coroziune crește lent, însă se produce o colorare puternică a fenolului.

c. *Oțeluri inoxidabile*

Toate oțelurile inoxidabile urmărite au o rezistență asemănătoare în fenol pur, încadrîndu-se în rîndul aliajelor foarte stabile. Aceeași comportare foarte bună este evidentă și pentru amestecul fenol — apă, adăugarea apei producînd chiar o scădere a vitezei de coroziune.

Oțelurile inoxidabile sînt stabile în amestecul fenol — apă — acid acetic, viteza de coroziune fiind totuși de circa 5 ori mai mare decît în fenol pur pentru unele dintre ele. În prezența acidului sulfuric, oțelurile 3 și 4 prezintă o rezistență mult mai scăzută. O rezistență mult mai bună în acest mediu o au oțelurile 1 și 2.

Pe probele pretensionate în formă de U din oțelul inoxidabil 2 nu apare fisurare în nici unul din cazuri.

Prezența Cl^- în amestecul de fenol și apă determină apariția coroziunii în puncte pentru oțelurile 3 și 4. Același lucru este observat pe proba tensionată din oțel 2 după o expunere mai îndelungată de peste 150 h. Pe suprafața acestor probe apar ciupituri extrem de mici ca întindere și adîncime situate în mijlocul unor pete greu de îndepărtat de culoare brună.

Concluzii

1. Metalele și aliajele studiate — nichel, cupru, alamă, oțeluri inoxidabile sînt rezistente la acțiunea fenolului pur sau în amestec cu apa în proporție de 10% la temperatura de 100°C.

2. Viteza de coroziune crește în prezența impurităților pentru toate metalele și aliajele studiate. În fenol impur, nichelul și oțelul 2 (19 Cr, 13 Ni, 1,24 Mo, 0,44 Ti) prezintă cea mai bună rezistență la coroziune.

Bibliografie

1. Rhodes, F. H., Riedel, P. A., Hendricks, V. K., Ind. Eng. Chem. **26**, 1934, p. 533.
2. Shreiber, K. G., Saakiyan, L. S., Shmuilovich, Yu. S. Khim. Neft. Mashinoster. **4**, 1969, p. 18.
3. Friend, W. Z. Chemical Engineering, **58**, nr. 8, 1951, p. 222.
4. Sille, G., Phillippzig, W. W. Chem. Tech. (Berlin), **17**, nr. 9, 1965, p. 560.
5. Rabald, E. Corrosion Guide, Second edition, Amsterdam, 1968.
6. Ozerskii, G. M., Markus, G. A. Koks i Khim, nr. 8 1959, p. 46

■ ■ ■

BREVET Nr. 56095

Dosar nr.: 68.626
Int. cl.: Co7 d 57/24; Co7 d 57/26
Data înregistrării: 02.11.1971
Cl.: 12 p, 1/01 451, 9/22
Data publicării: 08.02.1974
C.Z.U.: 547.828.07

Autori: dr. ing. Radu Vîlceanu
ing. Elena Dumitrescu
ing. Ileana Neamțiu
chim. Mața Knejev
ing. Florea Neamțiu

Titular: Combinatul petrochimic — Pitești

Titlul: **Procedeu de sinteză a unor săruri cuaternare de 4,4'-dipiridiliu**

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a unor săruri cuaternare de 4,4'-dipiridiliu prin tratarea 4,4'-dipiridiliului cu sulfat de dimetil sau clorură de metil.

În scopul îmbunătățirii randamentului, reacția de cuaternizare are loc în mediu de solvent organic, și anume hexametilfosfortriamidă, după care sărurile se pot separa fie în stare solidă, fie sub formă de soluție concentrată cînd reacția are loc în prezența apei, iar apoi se transformă în soluții apoase de concentrație 0,5—5% în vederea folosirii lor ca ierbicide.

Substanțele sintetizate sînt ierbicide totale și prezintă efect vătămător foarte bun asupra unor ierburi, buruieni, ferigi și plante lemnoase.

Victoria Cojocaru

Inhibitori folosiţi pentru combaterea coroziunii în cursul operaţiei de dezincrustare pe cale chimică a unor oţeluri

Dezincrustarea instalaţiilor este o operaţie importantă pentru buna funcţionare a unui complex industrial. Într-adevăr, apa, vaporii şi alte substanţe sînt păstrate sau transportate prin toate tipurile de vase, conducte, turnuri, fierbătoare, reactoare şi schimbătoare de căldură. Inevitabil, datorită compoziţiei apei şi a reacţiilor care se pot produce între apă şi instalaţie se formează depozite sau cruste care reduc în mod apreciabil eficienţa instalaţiei sau pot să provoace astuparea diferitelor instalaţii. Astfel, de exemplu, în cazul schimbătoarelor de căldură necesitatea curăţării este demonstrată prin micşorarea performanţelor termice. Crustele care se depun în instalaţie, pe lîngă faptul că micşorează transferul termic, măresc şi rezistenţa hidraulică în sistem, producînd micşorarea capacităţii de producţie.

Pentru buna funcţionare a instalaţiilor la parametrii proiectaţi, pentru a evita pierderile sub diverse forme se impune curăţarea lor la anumite intervale de timp, curăţare ce se face după studierea prealabilă a naturii depozitului, a diverselor lui proprietăţi, în scopul alegerii metodei celei mai eficiente pentru scopul propus.

Crustele depuse în instalaţie se împart în 3 grupe:
- cruste de natură anorganică, care se pot produce în circuitele de răcire cu apă şi constau dintr-un număr mic de compuşi chimici (carbonaţi de Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, carbonaţi bazici, sulfat de calciu, silicaţi, oxizi de Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, etc.);
- cruste de natură organică;
- cruste rezultate din amestecuri de depozite anorganice şi organice.

De asemenea o importanţă deosebită trebuie acordată formării produşilor de coroziune în timpul reacţiei apei, care trece prin tuburile schimbătoarelor de căldură sau este folosită în boilere, cu materialul respectiv (oţel carbon, oţel inoxidabil, etc.).

În ultimul timp se foloseşte tot mai mult metoda chimică de curăţare a instalaţiilor. Pentru a realiza o dezincrustare chimică eficace, fără a provoca coroziunea instalaţiei, de mare importanţă este alegerea agentului de curăţare potrivit şi a celor mai bune condiţii de lucru. De asemenea, în alegerea agentului de dezincrustare, este important să se cunoască natura materialului instalaţiei, precum şi modul de comportare al acestuia în diferiţi agenţi chimici. Astfel, acidul clorhidric nu poate fi folosit ca agent de curăţare pentru oţeluri inoxidabile austenitice deoarece provoacă o coroziune fisurantă intensă. În cazul acestor oţeluri se poate recurge la utilizarea acidului azotic.

Agenţii chimici de dezincrustare folosiţi în diverse condiţii sînt: acizii, soluţii de carbonat de sodiu, amestec de soluţie de carbonat de sodiu şi hidroxid de sodiu, soluţii de hipocloriţi etc.

Pentru ca dezincrustarea chimică să dea rezultate bune, trebuie să se cunoască natura chimică a crustei depozitată, natura materialului din care este confecţionată instalaţia, pentru alegerea acidului care urmează a fi folosit pentru dezincrustare şi, de asemenea, a inhibitorului adecvat pentru a preveni coroziunea instalaţiei, ca urmare a contactului metalului cu acidul.

Partea experimentală

Pentru determinarea vitezei de coroziune a oţelurilor studiate în soluţiile de dezincrustare a fost folosită metoda gravimetrică.

S-au studiat următoarele oţeluri: oţel inoxidabil Cr-Ni (V_2A), oţel inoxidabil Cr-Ni-Mo(V_4A), aliaj binar martensitic Fe — Cr 14 şi oţel carbon OLC 35.

Ca soluţii pentru dezincrustare s-au folosit soluţii de 10%HNO_3 şi 10% HCl cu adaos de diferiţi inhibitori în diverse concentraţii.

Pregătirea probelor. Eşantioanele din oţelurile studiate au fost şlefuite mecanic cu hîrtie metalografică de granulaţie 220 pînă la 600. Apoi au fost degresate în benzen, la fierbere, timp de 5 min, după care urma o curăţare chimică într-o soluţie cu următoarea compoziţie: 100 ml HNO_3 (d = 1,33), 30 ml HF 40% şi 870 ml H_2O. Decaparea s-a făcut la 80°C, timp de 5—10 min pentru probele din V_2A, V_4A şi aliaj Fe — Cr 14 şi timp de 1—2 min pentru probele din oţel carbon. După decapare, probele au fost spălate abundent cu apă de robinet pentru îndepărtarea urmelor de soluţie de decapare, apoi spălate cu apă distilată şi alcool sau acetonă. Probele astfel pregătite erau ţinute în exicator timp de 24 de ore, după care erau cîntărite şi introduse în soluţiile respective. După timpul stabilit pentru menţinerea lor în medii, probele erau scoase, produsul de coroziune format fiind îndepărtat prin curăţare mecanică. Apoi, probele au fost spălate aşa cum s-a arătat.

În final, ele au fost ţinute în exicator timp de 24 de ore şi cîntărite. Pentru fiecare eşantion în parte a fost determinată pierderea de greutate, în vederea aprecierii vitezei de coroziune corespunzătoare.

Rezultate și discuții

În prezenta lucrare s-a urmărit să se determine agentul de dezincrustare cel mai bun pentru fiecare din oțelurile luate în studiu. De asemenea, pentru a preveni coroziunea instalației provocată de soluția de dezincrustare, au fost testați o serie de inhibitori. În vederea alegerii celor mai adecvați inhibitori s-au determinat: viteza de coroziune, indicele de penetrație și eficiența inhibitorului.

Viteza de coroziune (indicele gravimetric de coroziune) a fost calculată după formula:

$$V_{cor.} = \frac{\Delta G}{S.t}, \ g/m^2h$$

unde:

ΔG reprezintă variația greutății probei datorită coroziunii;
S — suprafața probei;
t — durata expunerii.

Datele gravimetrice obținute prin determinări experimentale directe pot fi transformate într-un coeficient, numit indice de penetrație care se exprimă mai frecvent în mm/an. Exprimînd $V_{cor.}$ în g/m^2h, iar greutatea specifică γ în g/cm^3 rezultă că indicele de penetrație este:

$$p = \frac{V_{cor.}\,8760}{\gamma.10^3}, \ mm/an$$

(unde 8760 este numărul de ore dintr-un an).
Valoarea raportului $\gamma/8{,}76$ pentru fier și aliajele sale este de 0,90.

Eficiența unui inhibitor în anumite condiții date este dată de relația:

$$I = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot 100\%$$

unde:

I reprezintă eficiența de inhibiție, exprimată în procente;
V_1 — viteza de coroziune în acid neinhibat;
V_2 — viteza de coroziune în acid care conține o anumită cantitate de inhibitor.

Inhibiția coroziunii în timpul operației de dezincrustare cu soluție 10% HNO_3

Deoarece oțelurile inoxidabile V_2A și V_4A sînt susceptibile la coroziune fisurantă, atunci cînd sînt în contact cu soluție de acid clorhidric, pentru dezincrustarea instalațiilor confecționate din aceste oțeluri s-a folosit o soluție de 10% HNO_3, constatîndu-se experimental că acidul azotic dizolvă repede și complet aceste cruste.

Rezultatele sînt prezentate în tabelele 1 și 2.

Se observă că atît oțelul V_2A, cît și V_4A sînt perfect stabile în contact cu HNO_3, avînd valori foarte mici pentru indicii de penetrație ($0{,}95 \cdot 10^{-5}$ mm/an pentru V_2A și $1{,}08 \cdot 10^{-3}$ mm/an pentru V_4A) și, de asemenea, viteze de coroziune foarte mici. Aceste oțeluri fiind perfect stabile și avînd viteze de coroziune extrem de mici nu este nevoie ca la soluția de dezincrustare să se adauge inhibitori. Totuși, a fost studiat efectul unor inhibitori (IA în concentrație de 0,5% și amestec de IA și urotropină în concentrație de 0,5%). Eficiența acestor inhibitori este foarte mică, vitezele de coroziune micșorîndu-se foarte puțin față de viteza de coroziune a oțelurilor în HNO_3 neinhibat.

În ceea ce privește comportarea oțelului OLC 35 și a aliajului binar Fe—Cr 14 în soluție 10% HNO_3 s-a constatat că aliajul binar Fe—Cr 14 este relativ stabil în soluție de 10% HNO_3, în schimb oțelul OLC 35 este instabil, prezentînd o viteză de coroziune extrem de mare. Deci se pune problema găsirii unor inhibitori adecvați pentru aceste condiții. Într-o soluție HNO_3 care conține 20 mmol/l $K_2Cr_2O_7$, aliajul Fe—Cr 14 s-a dovedit a fi foarte stabil, viteza sa de coroziune micșorîndu-se de 100 ori (de la 0,448 g/m^2h în soluție de 10% HNO_3, la 0,0043 g/m^2h în soluție 10% HNO_3 inhibată cu 20 mmol/l $K_2Cr_2O_7$). În acest caz bicromatul de potasiu are o eficiență de 96,95%. De asemenea, o soluție de 20 mmol/l $KMnO_4$ se dovedește a fi un inhibitor destul de bun pentru aliajul Fe—Cr 14 în soluție de 10% HNO_3, eficiența fiind de 79,13%. Pentru oțelul carbon OLC 35 în soluție de 10% HNO_3 nici $K_2Cr_2O_7$ și nici $KMnO_4$ nu s-au dovedit a avea o acțiune de inhibare.

Pentru oțelul carbon OLC 35 în soluție de 10% HNO_3 s-a găsit că o soluție de tiouree, în concentrație de 120 mmol/l, prezintă acțiune de inhibare. Eficiența este de 99,84%, viteza de coroziune scăzînd la 5,78 g/m^2h de la 3670,87 g/m^2h pe care o are OLC 35 în soluție de 10% HNO_3 fără inhibitor. Cu toate că în acest caz eficiența inhibitorului este foarte bună, totuși oțelul carbon OLC 35 în soluție de 10% HNO_3 cu tiouree în concentrație de 120 mmol/l are o viteză de coroziune ridicată, ceea ce duce la concluzia că acidul azotic nu poate fi folosit ca agent de dezincrustare a instalațiilor confecționate din otel carbon.

Inhibiția coroziunii în timpul operației de dezincrustare cu soluție 10% HCl

Avînd în vedere faptul că pentru HCl există o gamă mult mai mare de inhibitori comparativ cu inhibitorii pentru HNO_3, pentru dezincrustarea oțelurilor carbon se folosește o soluție de HCl, care, de asemenea, dizolvă foarte bine crusta depusă.

Determinările au fost efectuate pentru aliajul binar Fe-Cr 14 și oțelul carbon OLC 35, rezultatele fiind redate în tabela 3.

Se observă că oțelul carbon OLC 35 în soluție 10% HCl este instabil, avînd o viteză de coroziune de 16,15 g/m^2h, iar aliajul Fe—Cr 14 este puțin stabil avînd o viteză de coroziune de 4,65 g/m^2h.

Pentru a micșora viteza de coroziune s-au făcut experiențe cu diferiți inhibitori. Dintre inhibitorii testați, foarte eficace s-a dovedit a fi Armohib 28. În cazul oțelului OLC 35, în soluție 10%HCl, eficiența acestui inhibitor în concentrație de 0,2% este 98,83%, iar pentru aliajul Fe—Cr 14 în aceeași soluție eficiența este de 98,26%. Inhibitorul IC2 (concentrație 0,3%), care se fabrică la noi în țară, prezintă o bună eficiență (93,72% pentru OLC 35 și 94,52% pentru Fe—Cr 14).

Tabela 1

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELURILOR INOXIDABILE V_2A ȘI V_4A ÎN SOLUȚIE 10%HNO_3 CU ȘI FĂRĂ INHIBITORI

Inhibitor	Concentrație	V_2A			V_4A		
		viteza de coroziune V, g/m²h	indice de penetrație p, mm/an	grupa de stabilitate; coeficient stabilitate	viteza de coroziune V, g/m²h	indice de penetrație p, mm/an	grupa de stabilitate; coeficient stabilitate
fără inhibitor		$0{,}859.10^{-3}$	$0{,}955.10^{-3}$	perfect stabil 1	$0{,}971.10^{-3}$	$1{,}08.10^{-3}$	perfect stabil 1
tiouree $CS(NH_2)_2$	120 mmol/l	$0{,}326.10^{-2}$	$0{,}362.10^{-2}$	foarte stabil 2	$0{,}361.10^{-2}$	$0.40\ .10^{-2}$	foarte stabil 2
IA	0,5%	$0{,}859.10^{-3}$	$0{,}955.10^{-3}$	perfect stabil 1	$0{,}578.10^{-3}$	$0{,}642.10^{-3}$	perfect stabil 1
IA urotropină	0,5% 0,5%	$0{,}534.10^{-3}$	$0{,}593.10^{-3}$	perfect stabil 1	$0{,}683.10^{-3}$	$0{,}759.10^{-3}$	perfect stabil 1

Tabela 2

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELULUI CARBON OLC 35 ȘI A ALIAJULUI BINAR Fe—Cr 14 ÎN SOLUȚIE 10% HNO_3 CU ȘI FĂRĂ INHIBITORI

Inhibitor	Concentrație	OLC 35				Fe — Cr 14			
		viteza de coroziune V, g/m²h	indice de penetrație p, mm/an	eficiență inhibitor I, %	grupa de stabilit. coeficient stabilit.	viteza de coroziune V, g/m²h	indice de penetrație p, mm/an	eficiență inhibitor I, %	grupa de stabilit. coefic. stabilit.
fără inhibitor		3670,87	4 078	—	instabil 10	0,448	0,49	—	relativ stabil 6
tiouree $CS(NH_2)_2$	60 mmol/l	12,81	14,23	99,00	instabil 10	16,279	18,20	—	instabil 10
tiouree $CS(NH_2)_2$	120 mmol/l	5,78	6,43	99,84	puțin stabil 9	6,735	7,48	—	puțin stabil 9
Armohib 28	0,2%	739,86	822	79,84	instabil 10	63,217	70,24	—	instabil 10
IC 2	0,3%	477,55	530,6	86,90	instabil 10	50,84	56,50	—	instabil 10
$K_2Cr_2P_2$	20 mmol/l	3043,34	3 381	—	instabil 10	0,0043	0,0047	96,95	foarte stabil 2
$KMnO_4$	20 mmol/l	3 904,0	4 340	—	instabil 10	0,0936	0,104	79,13	stabil 5

Tabela 3

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELULUI CARBON OLC 35 ȘI A ALIAJULUI BINAR Fe—Cr 14 ÎN SOLUȚIE 10% HCl CU ȘI FĂRĂ INHIBITORI

Inhibitor	Concentrație	OLC 35				Fe — Cr 14			
		viteză de coroziune V, g/m²h	indice de penetrație, p. mm/an	eficiența inhibitor I, %	grupa de stabilitate. Coeficientul de stabilitate	viteză de coroziune V, g/m²h	indice de penetrație p, mm/an	eficiență de inhibitor I, %	grupa de stabilitate. Coeficient de stabilitate
fără inhibitor	—	16,158	17,95	—	instabil. 10	4,658	5,17	—	puțin stabil 9
armohib 28	0,2%	0,188	0,209	98,83	relativ stabil 6	0,0808	0,09	98,26	stabil 5
IC 2	0,3%	1,014	1,115	93,72	relativ stabil 7	0,255	0,28	94,52	relativ stabil 6
IA	0,5%	0,709	0,790	95,61	relativ stabil 7	0,245	0,27	94,75	relativ stabil 6
IA urotropină	0,5% 0,5%	0,242	0,270	98,50	relativ stabil 6	0,134	0,148	97,12	relativ stabil 6
IA urotropină	1% 1%	0,380	0,420	97,64	relativ stabil 6	0,136	0,151	97,07	relativ stabil 6
IA urotropină armohib 28	0,5% 0,5% 0,1%	—	—	—	—	0,0523	0,058	98,80	stabil 4
ICFE I 2	400 p.p.m.	0,305	0,340	98,11	relativ stabil 6	0,091	0,101	98,00	stabil 5
ICFE I 2 urotropină	400 p.p.m. 0,5%	—	—	—	—	0,0563	0,062	98,80	stabil 5
ICFE I 2 urotropină armohib 28	400 p.p.m. 0,5% 0,1%	—	—	—	—	0,072	0,080	98,40	stabil 5

De asemenea au fost încercați o serie de inhibitori obținuți de ICPTG Cîmpina, filiala București, și sintetizați de întreprinderea PAMID.

Inhibitorul IA în concentrația de 0,5% are un efect mai bun decît IC 2, micșorînd și mai mult viteza de coroziune. Eficiența lui este mai mare decît a IC 2 pentru OLC 35, în soluție 10% HCl (95,61% față de 93,72%). Aliajul binar Fe—Cr 14 în soluție 10% HCl cu IA 0,5% se comportă aproape la fel ca în soluția 10% HCl cu IC2 0,3%.

Urotropina este, de asemenea, un bun inhibitor pentru acidul clorhidric. De aceea s-a căutat să se urmărească în ce sens influențează amestecul sinergetic de mai mulți inhibitori. Viteza de coroziune a oțelului carbon OLC 35 în HCl la care s-a adăugat IA 0,5% și urotropină 0,5% s-a micșorat de aproape trei ori față de viteza de coroziune în HCl care conține numai IA 0,5%. Eficiența acestui amestec de inhibitori este foarte apropiată de aceea a Armohibului 28 (98,5% față de 98,83%).

Pentru aliajul binar Fe—Cr 14 se observă, de asemenea, o micșorare de două ori a vitezei de coroziune în HCl cu IA 0,5% și urotropină 0,5% față de viteza de coroziune în HCl 10% cu IA 0,5%. O concentrație mai mare de inhibitor IA și urotropină nu duce la o micșorare în continuare a vitezei de coroziune, ci, în cazul oțelului carbon OLC 35, viteza de coroziune în soluție 10% HCl cu IA 1% și urotropină 1% este chiar ceva mai mare decît în soluția cu IA 0,5% și urotropină 0,5%. Efectul pozitiv al inhibitorilor IA și urotropină în amestec, poate fi observat și din faptul că într-o soluție 10% HCl cu IA 0,5%, urotropină 0,5% și Armohib 28 0,1%, viteza de coroziune a aliajului binar Fe—Cr 14 este mai mică decît în acid clorhidric la care s-a adăugat ca inhibitor numai Armohib 28 în concentrație 0,2%.

Un alt inhibitor foarte bun s-a dovedit a fi și ICFE I 2. Acest inhibitor în concentrație foarte mică de 400 p.p.m. micșorează aproximativ de 50 de ori viteza de coroziune în soluție de 10% HCl atît a aliajului Fe—Cr 14, cît și a oțelului OLC 35. Comparativ cu ceilalți inhibitori, ICFE I 2 are o eficiență aproape egală cu cea a Armohibului 28 și mai mare decît aceea a IC 2 și IA. Vitezele de coroziune pentru OLC 35 și aliajul Fe—Cr 14 se micșorează de aproximativ două ori în prezența inhibitorului ICFE I 2 comparativ cu viteza de coroziune în 10% HCl cu IA 0,5% și de trei ori față de HCl 10%, cu IC 2 0,3%. De remarcat același efect pozitiv de micșorare a vitezelor de coroziune în cazul folosirii unui amestec de ICFE I 2 și urotropină pentru inhibarea acțiunii corosive a acidului clorhidric.

Dintr-un studiu comparativ al vitezelor de coroziune al oțelului carbon OLC 35 și aliajului Fe—Cr 14, se constată că aliajul Fe—Cr 14 prezintă viteze de coroziune mult mai mici decît oțelul carbon OLC 35, în special în acid azotic. Acest lucru se poate explica prin faptul că prin conținutul ridicat de crom, oțelul are bune calități pasivante, putînd fi înglobat în grupa oțelurilor inoxidabile.

Concluzii

Din rezultatele obținute, se poate trage concluzia că drept agenți chimici de dezincrustare se folosesc acidul clorhidric pentru oțelurile carbon și acidul azotic pentru oțelurile inoxidabile.

Pentru inhibiția coroziunii oțelurilor carbon provocată de acidul clorhidric pot fi folosiți cu succes inhibitorii: Armohib 28, IC 2, IA și ICFE 12, notîndu-se că ultimii doi inhibitori, singuri sau în amestec sinergetic cu urotropina, dau rezultate foarte bune avînd eficiența egală sau aproape egală cu aceea a Armohibului 28.

În cazul aliajului binar Fe—Cr 14 ca inhibitori pot fi utilizați bicromatul de potasiu sau permanganatul de potasiu în concentrație de 20 mmol/l.

▲ ▲ ▲

CRONICĂ

Tîrgul internațional București TIB '74

Între 13 și 22 octombrie 1974, Capitala a găzduit o manifestare internațională de tradiție, care s-a încheiat cu succes pe multiple planuri „Tîrgul internațional '74". TIB'74 a constituit o convingătoare expresie a politicii partidului și statului nostru de dezvoltare a colaborării și cooperării economice și tehnico-științifice cu toate țările socialiste, cu celelalte țări ale lumii. De remarcat este dezvoltarea de la an la an a acestui tîrg. Dacă în anul 1970, la prima ediție, au participat 728 de firme, iar în anul 1972, la a 2-a ediție, 943, în acest an, 21 de țări au fost prezente prin 1050 de firme. O asemenea participare este dovada grăitoare a prestigiului de care România se bucură în lume, a faptului că fiecare ediție a TIB marchează noi și importante succese în domeniul schimburilor economice și al cooperării tehnico-științifice internaționale.

Atît în expoziții colective reprezentative ale țărilor participante, cît și în standuri individuale, cele peste 1 000 de firme industriale și comerciale, numeroase dintre ele de reputație mondială, au prezentat pe o suprafață de circa 85 mii m² produse furnizate de ramurile de vîrf ale industriei — electronică, construcții de mașini optică și mecanică fină, mașini-unelte, chimie etc.

Beneficiind de condiții superioare de organizare — spații mai mari de expunere, un profil lărgit față de trecut —ediția din 1974 a Tîrgului Internațional București a suscitat un viu interes, reflectat de participarea amplă și prestigioasă — circa 300 mii — îndeosebi specialiști, dornici să cunoască cele mai noi creații ale industriei românești și ale altor țări care dețin poziții dintre cele mai active în producția și comerțul internațional.

Ce au putut constata vizitatorii ? Ca țară gazdă, România a fost și principalul expozant. La TIB'74 au participat 23 de firme românești de comerț exterior, cărora le-a fost rezervată o suprafață de 26 mii m², ceea ce a reprezentat aproape o treime din totalul suprafeței de expunere a complexului expozițional. S-a remarcat îndeosebi prezența la tîrg a firmelor românești de comerț exterior din domeniul industriei constructoare de mașini. De subliniat este prezența la TIB'74 a produselor noi, asimilate în perioada cincinalului 1971—1975, perioadă în care se înregistrează o creștere de peste 2 ori a producției și o triplare a exportului de mașini și utilaje. Produsele noi,asimilate în fabricație în anii care au trecut din acest cincinal, dețin mai mult de 60% din totalul producției românești de mașini și utilaje. Printre acestea se disting grupurile energetice cu puteri unitare de 330MW, calculatoarele electronice de proces, echipamentele electronice pentru automatizarea mașinilor-unelte, noile strunguri automate, instalațiile de foraj pentru adîncimi pînă la 10 000 m, autotrenurile pentru transportul produselor lichide etc. Alături de firmele de comerț exterior din industria constructoare de mașini, la TIB'74 au luat parte întreprinderi de comerț exterior și cooperare economică internațională, specializate în proiectarea, construcția și echiparea de obiective complete pentru industria minieră, petrochimică și chimică. De remarcat totodată a fost și participarea la TIB'74 a firmelor de comerț exterior al căror obiectiv de activitate îl constituie exportul și importul de metale feroase și neferoase, substanțe mineraliere, scule și unelte de foraj etc.

După cum se știe, în cadrul industriei noastre chimice se dezvoltă un puternic sector de fabricare a utilajelor chimice și a aparaturii de automatizare destinate acestui sector. Au fost prezentate la TIB '74 o serie de astfel de piese, numeroase dintre ele bucurîndu-se de aprecieri din partea sepcialiștilor. Astfel, au fost cercetate îndeaproape pompele anticorozive din inox și grafal, armăturile industriale rezistente în medii acide din inox și din fontă protejate cu elastomeri, rezervoarele și conductele emailate. Totodată, specialiștii au apreciat calitățile superioare ale exponatelor din gama de protecții anticorosive de utilaje destinate mediilor corosive — prin cauciucare, ebonitare, înzidiri cu plăci de grafinet a rezervoarelor și conductelor din poliesteri armați cu fibre de sticlă, a schimbătoarelor de căldură etc.

În cadrul Tîrgului internațional-București mari suprafețe au ocupat standurile Uniunii Sovietice, Poloniei, Ungariei, Republicii Democrate Germane, Iugoslaviei, Cehoslovaciei, Bulgariei, care au prezentat sute de produse din construcția de mașini, electronică și electrotehnică. La TIB'74 au fost prezente: Elveția, — mașini-unelte de prelucrare prin electroeroziune, mașini de șlefuit profile; Anglia — scule tăietoare; Republica Federală Germania — mașini unelte, cu comandă program; Belgia — echipamente de reglare; Statele Unite ale Americii — echipamente ale tehnicii de calcul și informaticii; Austria — aparatură de laborator, componente electronice s.a.

Participarea aceasta numeroasă reflectă extinsele și în același timp intensele relații și schimburi internaționale pe care țara noastră le dezvoltă an de an. De altfel, tocmai activitatea de negocieri și perfectare a numeroase tranzacții reciproc avantajoase a fost trăsătura dominantă a celei de a 3-a ediții a TIB. Tranzacțiile s-au materializat în sute de contracte de import-export, în aranjamente ce stabilesc o serie de acțiuni de cooperare și specializare în producție. Printre tranzacțiile încheiate de întreprinderile românești de comerț exterior se numără contractele pentru livrarea locomotivelor Diesel hidraulice, a vagoanelor, a utilajului petrolier, tractoarelor, subansamblurilor pentru industria metalugică, motoarelor electrice, mașinilor agricole etc. Dintre produsele uzinelor de utilaje chimice din sectorul chimiei au format obiectul contractelor, pompele din inox și grafal, rezervoarele emailate, numeroase tipuri de protecții anticorosive pentru utilaje etc.

Întreprinderile românești de comerț exterior au contractat pe linia importurilor o serie de utilaje in instalații chimice, condensatoare de forță, aparate de măsură și control, aparatură electronică, mașini de calculat etc.

TIB'74 s-a bucurat de succes deosebit sub toate aspectele, aducînd prin întreaga sa desfășurare o reală contribuție la promovarea colaborării internaționale, la cauza păcii și progresului în lume.

A. Ruşi

OBŢINEREA ^{59}Fe DE PURITATE RADIOCHIMICĂ

În cadrul unor studii asupra proceselor în fază solidă în combinaţii complexe ale fierului s-a constatat că în condiţiile de iradiere ale reactorului VVRS—IFA în canalele termice unde neutronii sînt insuficient termalizaţi, alături de reacţia ^{58}Fe (n, γ) Fe ^{59} se produce şi reacţia ^{54}Fe (n, p) Mn^{54}. Această reacţie a fost propusă de Tikvah şi Lorene [1] ca urmare a constatării prezenţei ^{54}Mn în ţintele de fier iradiate în reactor. Staflord şi Sten [2] şi mai tîrziu Hughes [3] au determinat secţiunea acestei reacţii nucleare stabilind valorile 11 mb şi respectiv 10 mb.

Din acest motiv în ţintele iradiate pentru obţinerea ^{59}Fe există în cantităţi mari şi ^{54}Mn. Pentru obţinerea ^{59}Fe liber de ^{54}Mn se impunea deci găsirea unei metode de separare. Primele încercări de separare ale ^{54}Mn de fierul iradiat în reactor au fost făcute de Mellish [4] care a utilizat o răşină schimbătoare de anioni. Levin şi colaboratorii [5] au separat ^{54}Mn prin extracţia fierului cu tributilfosfat din ţinta iradiată. Smith [6] foloseşte pentru separarea ^{54}Mn metoda evaporării preferenţiale la 1200°C, în vid, randamentul ^{54}Mn radiochimic pur fiind de 39%. Bebeşel şi Turcanu [7] au publicat o serie de lucrări care cuprind noi metode de obţinere a ^{54}Mn şi $^{(55+59)}Fe$ utilizînd ca suport alumina. Scopul lucrărilor menţionate a fost să realizeze o metodă pentru separarea ^{54}Mn de mare activitate specifică şi de înaltă puritate radiochimică. Deşi separarea ^{54}Mn de ^{59}Fe pe răşini schimbătoare de ioni a fost comunicată anterior [4], o metodă de separare completă şi rapidă constituie încă o problemă.

Lucrarea de faţă îşi propune rezolvarea acestei probleme în vederea obţinerii ^{59}Fe de înaltă puritate radiochimică din compuşi ai fierului iradiaţi cu neutroni insuficient termalizaţi. Dintre metodele de separare s-a ales metoda cromatografică care permite separarea unor cantităţi de ordinul submicrogramelor din cele mai variate clase de substanţe, chiar dintre acelea cu proprietăţi chimice aproape identice. Selectivitatea ridicată (separarea izomerilor), timpul redus de analiză, reproductibilitatea bună a rezultatelor, folosirea unor tehnici de lucru simple, sînt numai cîţiva din factorii care au favorizat aplicarea acestei metode în separările chimice. Recent tehnica cromatografiei prin schimb ionic a fost mult extinsă prin folosirea unor noi principii cum ar fi formarea de complecşi. Prin formarea ionilor complecşi creşte selectivitatea şi acest fapt este folosit în practica separării cromatografice a metalelor prin schimb ionic. Reactivii generatori de complecşi pot fi folosiţi în două moduri: pentru fixarea ionilor metalici pe un schimbător anionic în cazul în care aceştia formează complecşi încărcaţi negativ; în al doilea rînd se pot folosi pentru extragerea ionilor metalici adsorbiţi pe schimbători cationici. Separarea metalelor prin formarea de complecşi cu sarcină negativă pe o răşină schimbătoare de anioni este mai selectivă decît separarea metalelor prin schimb cationic, deoarece răşinile schimbătoare de anioni sînt mai selective decît răşinile cationice. Schemele de separare ce se studiază în prezenta lucrare se bazează pe procesul de formare a complecşilor.

Rezultate experimentale

Sistemul ^{59}Fe — ^{54}Mn

Ţinta de fier iradiată în reactor la un flux de 5.10^{12} n/cm^2.s, timp de 600 ore, a fost dizolvată în acid clorhidric 3M. După dizolvarea completă a ţintei şi adăugarea de antrenor ($MnCl_2$) s-a efectuat precipitarea cu un exces de NH_4OH care a condus la formarea $Fe(OH)_3$ şi respectiv a $Mn(OH)_2$. Precipitarea Mn^{2+} nu este însă completă datorită faptului că în prezenţa clorurii de amoniu (care se formează prin reacţia $HCl + NH_4OH = NH_4Cl + H_2O$). Numărul grupelor OH^- scade, defavorizînd astfel precipitarea completă a manganului, fapt care nu prezintă importanţă pentru evoluţia ulterioară a separării. În etapa următoare a avut loc complexarea fierului ca $K_3[^{59}Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ cu soluţii apoase de acid oxalic şi oxalat de potasiu ambele în uşor exces. În aceste condiţii manganul formează oxalatul simplu $MnC_2O_4\cdot 2H_2O$. Absorbţia pe răşină schimbătoare de cationi de tipul Dowex 50X8 H^+ 100—200 mesh a condus la separarea ^{59}Fe de ^{54}Mn prin trecerea în eluat a complexului feric. Trioxalatoferatul de potasiu a fost apoi evaporat şi calcinat la $^{59}Fe_2O_3$. Prin tratarea ulterioară a oxidului feric cu acid clorhidric 3M s-a obţinut $^{59}FeCl_3$ liberă de ^{54}Mn. Manganul reţinut pe răşină a fost eluat cu o soluţie de acid clorhidric 5M. Figura 1 prezintă noua metodă de separare descrisă.

Rezultate reproductibile au fost obţinute folosind şi răşina românească VIONIT CS-3 în forma H^+.

Această schemă a fost verificată cu ajutorul spectrometriei gama, indicînd o bună separare a ^{54}Mn din probele de fier prelucrate după procedeul indicat.

Verificarea purităţii radiochimice a ^{59}Fe livrat de reactorul VVRS—IFA sub formă de $^{59}FeCl_3$ în scopul utilizării la studiul unor probleme cu aspect

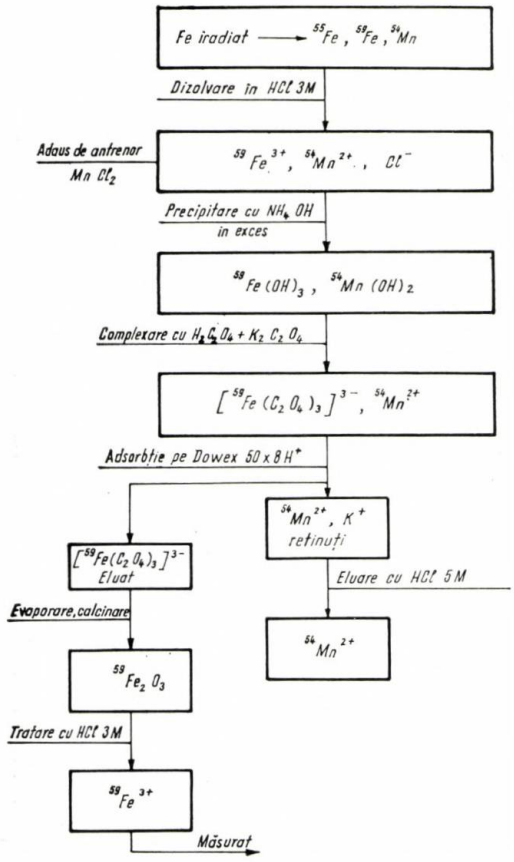


Fig. 1. Desfășurarea procesului de separare pentru sistemul ^{59}Fe — ^{54}Mn.

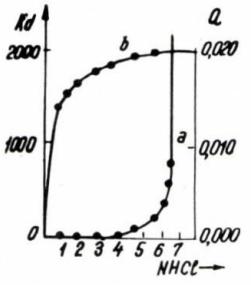


Fig. 2: *a* — constantele de distribuție ale ionului $[FeCl_4]^-$ între rășina Dowex 1 și soluții clorhidrice de diferite concentrații; *b* — cantitatea de complex $[FeCl_4]^-$ formată la diferite concentrații de acid clorhidric (Q)

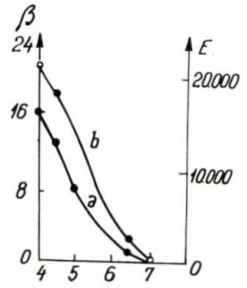


Fig. 3: *a*, — constanta de nestabilitate (β_n); *b* — energii libere ale complexului $[FeCl_4]^-$ din soluții de HCl de diferite concentrații.

fundamental a arătat pe lîngă prezența ^{54}Mn și pe aceea a ^{60}Co. În alte șarje de $^{59}FeCl_3$ și în condiții mai bune de rezoluție a detectorului s-a stabilit prin măsurători și existența ^{65}Zn a cărui energie gama este foarte apropiată de aceea a ^{59}Fe. (1113 KeV pentru ^{65}Zn respectiv 1098 pentru ^{59}Fe). Se impunea deci separarea ^{59}Fe de impuritățile menționate. În acest sens s-au adoptat alte variante ale schimbului ionic în funcție de complexitatea sistemului.

Sistemul ^{59}Fe — ^{54}Mn — ^{60}Co

Metoda de separare constă în tratarea soluției de $^{59}FeCl_3$ care cuprinde ca impurități ^{54}Mn și ^{60}Co cu o soluție de acid clorhidric 9M cînd se produce formarea complecșilor $[^{59}FeCl_4]^-$ și $[^{60}CoCl_6]^{4-}$, $^{54}Mn^{2+}$ neformînd clorocomplcși asigură prin aceasta posibilitatea de separare de ^{59}Fe și ^{60}Co.

Formarea complexului $[FeCl_4]^-$ a fost studiată de autori într-o altă lucrare [10] cu repartiția ionilor de fier între rășina Dowex 1 și soluțiile clorhidrice prin determinări statice.

Constantele de distribuție (fig. 2, curba a) sînt reprezentate în funcție de concentrația de acid clorhidric, iar curba *b* arată cantitatea de complex formată în fiecare caz. La o concentrație de 7M HCl, constantele de distribuție trec la valori de ordinul miilor iar cantitatea de $[FeCl_4]^-$ atinge valoarea de palier. Din aceste date s-au calculat constantele de nestabilitate și energiile libere de formare ale complexului (fig. 3). Acestea arată valori maxime la 4MHCl și valori apropiate de zero la 7M HCl de unde rezultă că la 7M HCl practic toți ionii de Fe^{3+} din soluție sînt complexați ca $[FeCl_4]^-$. Alegerea concentrației de 9M a avut în vedere și prezența Co^{2+} care formează de asemenea clorocomplecși astfel încît în determinările experimentale ambii ioni să fie total complexați și reținuți pe anionit. $^{54}Mn^{2+}$ trecînd în eluat se va separa de cei doi clorocomplecși reținuți. $[^{60}CoCl_6]^{4-}$ este scos de pe coloana cu anionit cu acid clorhidric 4M înaintea $[^{59}FeCl_4]^-$, după care urmează eluarea acestuia cu acid clorhidric 0,5M. În figura 4 este cuprinsă schema metodei prezentate.

Sistemul ^{59}Fe — ^{54}Mn — ^{60}Co — ^{65}Zn

Prezența ^{65}Zn alături de cea a ^{54}Mn și a ^{60}Co a impus o altă variantă mai complexă a metodei de separare prin schimb ionic în scopul obținerii ^{59}Fe de puritate radiochimică.

1. Soluția de $^{59}FeCl_3$ cu impuritățile amintite a fost precipitată cu un exces de NH_4OH cînd ^{65}Zn și ^{60}Co au trecut în complecși solubili de forma $[^{65}Zn(NH_3)_6]^{2+}$ și $[^{60}Co(NH_3)_6]^{2+}$ care prin filtrare s-au separat de precipitat.

2. Precipitatul format din $^{59}Fe(OH)_3$ și $^{54}Mn(OH)_2$ a fost tratat cu HCl 7M, conducînd la formarea

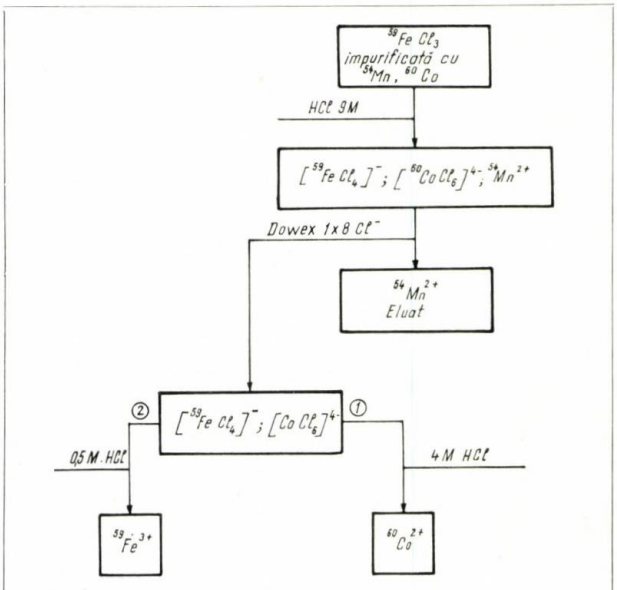


Fig. 4. Separarea în cazul sistemului ^{59}Fe — ^{54}Mn — ^{60}Co.

complexului $[^{59}FeCl_4]^-$. Manganul a rămas sub forma de $^{54}Mn^{2+}$. Rășina folosită pentru separare a fost Dowex 1 × 8 Cl^- 100—200 mesh. Complexul $[^{59}FeCl_4]^-$ adsorbindu-se pe rășină s-a separat de $^{54}Mn^{2+}$ care a trecut în eluat.

3. Eluarea ^{59}Fe s-a efectuat cu o soluție de 0,5M HCl. Figura 5 arată etapele menționate în ordinea succesiunii operațiilor.

Fracțiunile separate au fost măsurate la un spectrometru gama multicanal cu detector de Ge—Li. În figura 6 se dă spectrul gama al probei impurificate de $^{59}FeCl_3$ care indică picurile ^{54}Mn, ^{59}Fe și al ^{60}Co. Figura 7 arată spectrul gama al $^{59}FeCl_3$ după separarea ^{54}Mn. Se observă picurile ^{60}Co, ^{59}Fe și ^{65}Zn. Figura 8 reprezintă spectrul gama al unei probe de ^{59}Fe obținute după procedeul propus. Prezența a numai două picuri indică buna separare de impuritățile menționate.

Discuții

Cu scopul de a realiza o separare a ^{59}Fe de mare activitate specifică și înaltă puritate radiochimică din ținte iradiate în reactor a fost necesară stabilirea și alegerea unor metode care să răspundă acestor exigențe obligatorii atît în studii de importanță fundamentală, cît și într-o varietate largă de aplicații industriale.

Metoda stabilită în lucrarea prezentă pentru separarea ^{54}Mn din țintele de fier iradiate cuprinsă în figura 1 este în general simplă și rapidă. La baza acestei metode cromatografice cu schimbătorii de ioni stau procesele de dublu schimb ce se petrec

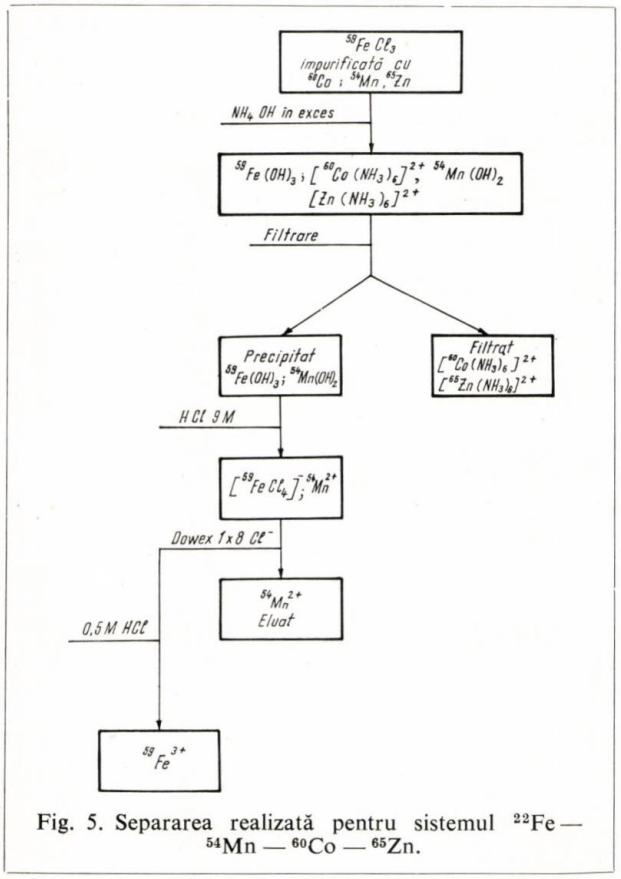


Fig. 5. Separarea realizată pentru sistemul ^{22}Fe — ^{54}Mn — ^{60}Co — ^{65}Zn.

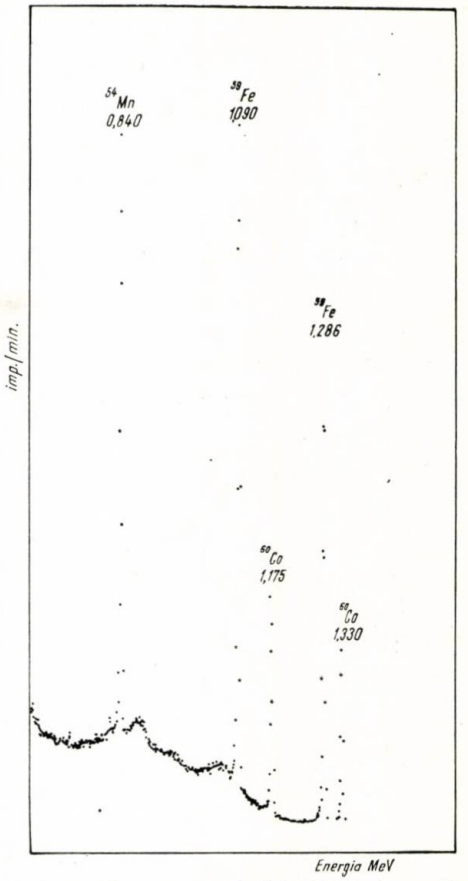


Fig. 6. Spectrul gama al soluției $^{59}FeCl_3$ impurificată.

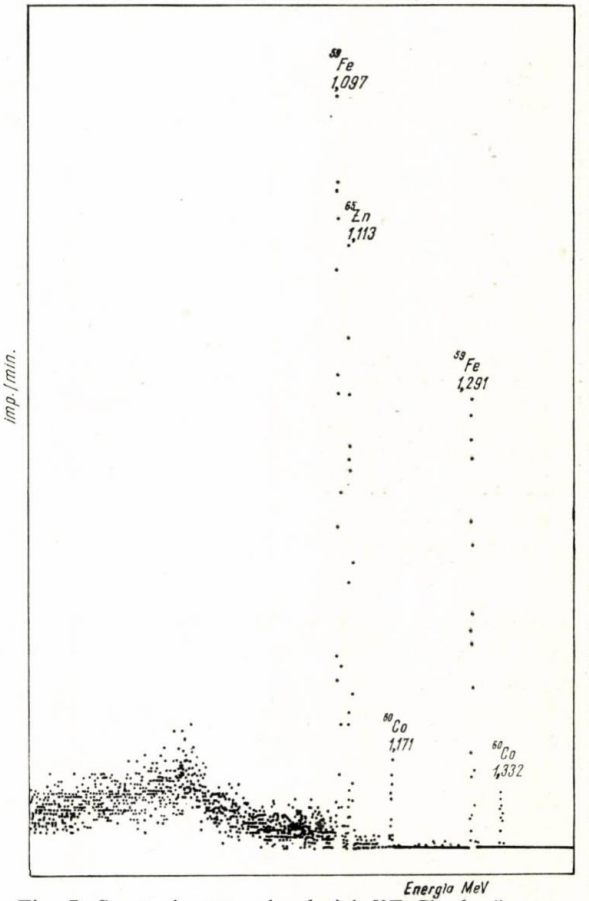


Fig. 7. Spectrul gama al soluției $^{59}FeCl_3$ după separarea ^{54}Mn.

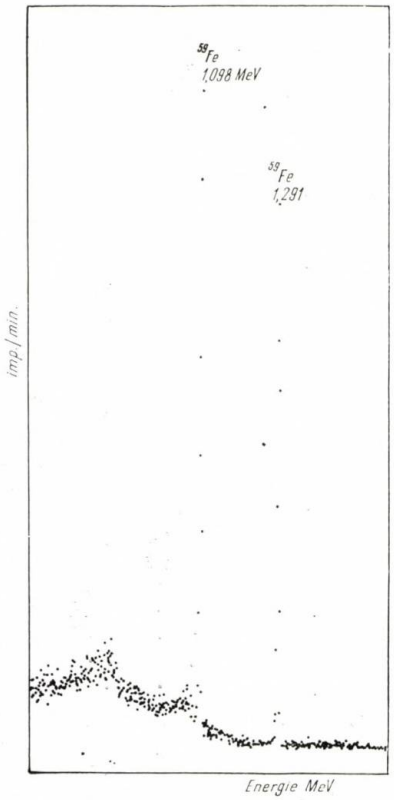


Fig. 8. Spectrul gama al soluției $^{59}FeCl_3$ liberă de impurități.

în sisteme heterogene sau omogene. În cazul sistemelor heterogene cum este cazul sistemului de față, reacția de dublu schimb se petrece între schimbătorul de ioni în fază solidă și ionii din soluție.

Evoluția procesului de separare cuprinsă în figura 1 poate fi urmărită prin reacțiile:

$$a)\ MnCl_2 + 2\ NH_4OH \rightarrow Mn(OH)_2 + 2\ NH_4Cl;$$

$$b)\ FeCl_3 + 3\ NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3\ NH_4Cl;$$

$$c)\ 2\ Fe(OH)_3 + 3\ H_2C_2O_4 + 3\ K_2C_2O_4 \rightarrow 2K_3[Fe(C_2O_4)_3] + 6H_2O.$$

Trioxalatoferatul datorită sarcinii negative trece în eluat, realizîndu-se astfel separea de $^{54}Mn^{2+}$.

Noile mecanisme de formare de complecși au condus în cazul metalelor studiate la formarea $[FeCl_4]^-$ și a $[CoCl_6]^{4-}$ de stabilitate diferită iar în funcție de aceasta au fost eluați de pe coloana cu schimbătorul de ioni. Ordinea eluării a fost aceeași ca și ordinea stabilității complecșilor formați.

Ca anion generator de complecși s-a folosit Cl^-. Complecșii $[FeCl_4]^-$ și $[CoCl_6]^{4-}$ s-au adsorbit pe rășina anionică Dowex 1×8 Cl^- separîndu-se de $^{54}Mn^{2+}$. După aceea au fost eluați selectiv cu 4M HCl $[CoCl_6]^{4-}$ și cu 0,5M HCl $[FeCl_4]^-$. Concentrațiile de acid menționate pentru eluarea complecșilor au fost alese în așa fel încît să distrugă stabilitatea acestora, făcînd posibilă trecerea lor în eluat sub formă de Fe^{3+} și Co^{2+}.

Schema din figura 4 se bazează pe următoarele reacții:

$$a)\ Co^{2+} + 6\ Cl^- \rightarrow [CoCl_6]^{4-}$$

$$b)\ Fe^{3+} + 4\ Cl^- \rightarrow [FeCl_4]^-$$

Pentru schema din figura 5 se pot scrie reacțiile: precipitarea $^{59}Fe^{3+}$ și a $^{54}Mn^{2+}$ s-a efectuat după reacțiile a) și b) din schema cuprinsă în figura 1.

$$a)\ Co(OH)_2 + 2\ (NH_4^+ + Cl^-) + 4\ (NH^+ + OH^-) \rightarrow \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + 2\ Cl^- + 6\ H_2O$$

$$b)\ Zn(OH)_2 + 2\ (NH^+ + Cl^-) + 4\ (NH^+ + OH^-) \rightarrow \rightarrow [Zn\ (NH_3)_6]^{2+} + 2\ Cl^- + 6\ H_2O$$

$$c)\ Fe^{3+} + 4\ Cl^- \rightarrow [FeCl_4]^-$$

Pentru separarea cationilor complexați sub formă de anioni trebuie însă să se țină seama de factori ca: natura liganzilor anionici, de asemenea influența temperaturii asupra constantei de distribuție a complecșilor anionici este destul de importantă. Această constantă scade cu ridicarea temperaturii și defavorizează deci fixarea complexului pe rășină.

În concluzie stabilirea unor metode de separare a ^{59}Fe din țintele de fier iradiate cu neutroni răspunde scopului lucrării, acela de a realiza și utiliza metode simple pentru separarea ^{59}Fe de mare activitate specifică și de înaltă puritate radiochimică atît pentru folosirea lui ca trasor, cît și într-o gamă largă de aplicații cu caracter industrial. Procesul tehnologic simplu cuprinde o aparatură simplificată, un timp de lucru de cîteva ore, precum și reactivi obișnuiți. Toți acești factori conduc la obținerea unei mari purități radiochimice datorită bunei selectivități a metodelor.

Bibliografie

1. Tikvah, A., Nature, **165**, 1950, p. 689
2. Staflord, A., Nature, **172**, 1953, p. 1103
3. Hughes, D. I., Nature, **173**, 1954, p. 396
4. Mellish, C. E., Atomic Energy Research (G. Brit.), Raport I/M **39**, 1955, p. 4
5. Levin, V. I., Mescherova, I. V. și Samrov, V. K., Radiokhimiya, 3, 1961, p. 417
6. Smith, R. și Shuttlehorth, R., Internat. J. Appl. Radiation Isotopes, 16, 1965, p. 212
7. Bebeșel, P., Studii și Cercetări Chim., 13, nr. 3, 1965, p. 735
8. Bebeșel, P. și Țurcanu, C., Revue Roumaine de Chimie, **1**, nr. 11, 1966, p. 441
9. Bebeșel, P. și Țurcanu, C., Revue Roumaine de Chimie, nr. 11, 1966, p. 1345
10. Ruși, A. și Ionescu, S., Studii și Cercetări de Fizică, **2**, 1963, p. 127.

J. Fazakas, Adina German, G. Baiulescu şi C. Mullins*

Determinarea microelementelor din apele minerale carbogazoase prin spectrofotometrie de absorbţie şi emisie atomică

II. Determinarea Cu şi Cr prin spectrofotometria de absorbţie atomică fără flacără

Identificarea şi determinarea microelementelor prezente în apele minerale, este o problemă deosebit de importantă atît din punct de vedere geochimic, cît şi medical. S-a confirmat deja în mai multe cazuri [1—2] că microelementele prezente în apele minerale în concentraţii de ordinul mg/l şi μg/l pot da indicaţii foarte preţioase asupra structurii subsolului. Pentru unele elemente (Li şi Mn), s-a reuşit chiar trasarea unei hărţi [3] ce reprezintă zonele de concentraţii anomale ale acestor elemente. Pe de altă parte se consideră că în foarte multe cazuri efectele curative ale apelor minerale se datoresc în mare parte unor microelemente. În această ordine de idei s-a considerat necesar să se facă un studiu detaliat al microelementelor din apele minerale dintr-o zonă deosebit de bogată în ape minerale carbogazoase. Pentru cercetările noastre am ales aureola mofetică a masivului Călimani-Harghita, zona cea mai abundentă în ape minerale carbogazoase din Europa.

Este evident că pentru analiza unor concentraţii de ordinul μg/l (p.p.b.), singura tehnică ce poate fi folosită în cazul matricei foarte complexă a apelor minerale (circa 45—50 specii ionice), este analiza spectrală.

Primii care au folosit analiza spectrală de emisie pentru determinarea unor microelemente au fost Kirchoff şi Bunsen în 1860. Ei au reuşit să identifice astfel Rb şi Cs în unele ape minerale. În 1872 Garrigou semnalează prezenţa Ni, Co, Pb, Sb şi Bi în apele minerale din Franţa, folosind tot analiza spectrală de emisie. În 1914 Bardet [4] observă prezenţa Sn, Ag, Ge, Ga, Mo, Cu, Zn, Be, Cr, Au, Ti, W şi V tot în apele minerale din Franţa.

Date fiind condiţiile naturale ale ţării noastre, apele minerale din Transilvania au stat în atenţia chimiştilor, geologilor şi balneologilor de foarte mult timp [5—25], prima carte apărînd încă din 1800 [5]. Dintre lucrările mai recente sînt de remarcat excelentele monografii ale colectivului condus de regretatul geolog J. Bányai, precum şi cartea lui A. Pricăjan [25]. Tehnica spectroscopiei de emisie a fost folosită şi în ţara noastră de cercetători pentru identificarea unor microelemente din apele minerale. Astfel J. Bányai este primul care atrage atenţia asupra importanţei microelementelor din apele minerale [2]. În colaborare cu chimistul J. Straub el identifică Hg, Zn, Pb, Au şi V în apele minerale din zona Harghita. Ei fac şi o analiză a depunerilor din jurul izvoarelor, arătînd prezenţa As, Ag, Cu, Sn, Ba, Sr şi Li în acestea.

* Instrumentation Laboratory, Marea Britanie

Toate analizele enumerate au avut doar un caracter calitativ. Prima încercare de a determina cantitativ microelementele din apele minerale a fost făcută la noi în ţară foarte recent [1]. Metoda de analiză aleasă a fost spectrofotometria de absorbţie atomică, o tehnică de mare sensibilitate şi selectivitate. Una din criteriile alegerii AA a fost că datorită sensibilităţii metodei o serie de elemente pot fi determinate direct prin pulverizarea probelor în flacără. O publicaţie recentă [26] descrie determinarea cantitativă a Mn prin spectrografie de emisie, pe reziduul rezultat la evaporarea la sec a apelor minerale. O altă comunicare de dată recentă [27] descrie determinarea Cu, Ni, Sn, Ag, Pb, V şi Mo tot prin spectrografie de emisie, după o extracţie prealabilă cu solvenţi. Deoarece considerăm aceste metode ca fiind foarte greoaie am decis continuarea studiilor noastre prin spectrofotometria de AA în flacără şi fără flacără.

Deşi Cu şi Cr fac parte din elementele cele mai sensibile în AA în flacără (0,04 şi 0,055 p.p.m. pentru 1% absorbţie), în apele minerale aceste elemente sînt prezente în concentraţii atît de mici încît determinarea lor directă este practic imposibilă. Cu a fost deja determinat prin AA în flacără [28] în unele ape naturale, autorul însă nu menţionează concentraţiile determinate şi nici condiţiile de lucru.

Deoarece există un mare număr de probe ce trebuie supuse analizei, procedeele de concentrare (extracţia cu solvenţi, schimb ionic) nu pot fi folosite din considerente de economie de timp. În aceste circumstanţe s-a ales ca metodă de lucru absorbţia atomică fără flacără, care dă limite de detecţie pentru cele două elemente de ordinul picogramelor.

Pentru studiile noastre preliminare am ales Cu şi Cr, datorită caracterului lor de „indicatori" geochimici, precum şi efectelor terapeutice pe care se pare că îl au aceste elemente. S-a stabilit de exemplu că Cr are un rol important în tratamentul diabetului [29—31]. Aceasta se pare că se datoreşte intervenţiei Cr în metabolismul glucozei.

Aplicaţiile metodei de AA cu atomizare FF la analiza apelor minerale

Analize prealabile [5—24] au arătat că marea majoritate a sărurilor din apele minerale sînt sub formă de carbonaţi acizi. Specii ionice, cum ar fi: SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^-, Br^-, J^-, NO_2^-, NO_3^- etc., sînt prezente în cantităţi foarte mici, ele apărînd în cantităţi semnificative foarte rar. Deoarece carbonaţii în

general se descompun la temperaturi joase, treapta de calcinare poate fi făcută la temperaturi mai scăzute, eliminîndu-se astfel riscul pierderii atomilor de interes înainte de treapta de atomizare. După cum se știe o analiză prin AA cu atomizare fără flacără are trei trepte:

a) îndepărtarea solventului (uscarea);

b) descompunerea termică a sărurilor sau materiilor organice (calcinarea);

c) atomizarea.

Cele trei faze menționate, urmează succesiv una alteia, pe măsură ce temperatura cuptorului sau filamentului de grafit sau de tantal este ridicată la valoarea maximă.

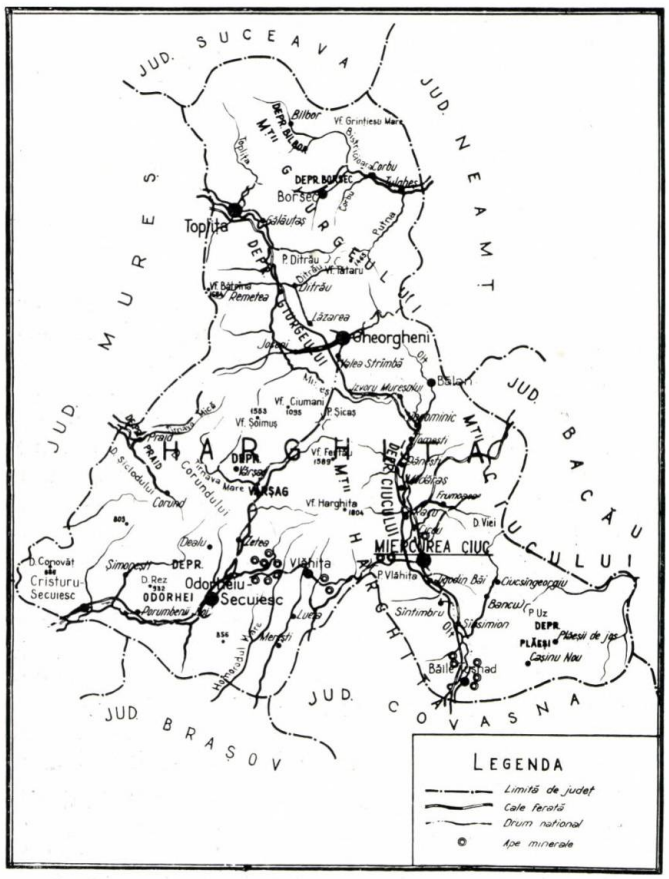


Fig. 1. Harta zonei în care sînt situate izvoarele de ape minerale analizate.

Partea experimentală

Probele au fost colectate în sticluțe de 10 ml confecționate din sticlă Pyrex. Sticluțele au fost astupate cu un dop de cauciuc, pentru a elimina riscul contaminării. Dopul de cauciuc a fost fixat în exterior cu ajutorul unei sîrme. Probele au fost injectate în sticluțe prin dopul de cauciuc, cu ajutorul unei seringi de plastic. În timpul injectării probei în sticluță, prin dopul de cauciuc s-a introdus încă un ac de seringă pentru a asigura evacuarea aerului dislocat de probă. Probele nu au fost acidificate, deoarece aceasta ar fi constituit o sursă serioasă de contaminare cu microelemente. Pentru a putea face o evaluare statistică a conținutului de Cu și Cr s-a luat decizia ca analizele să se facă pe un număr de 30 de izvoare. Zona din care s-au colectat probele se poate vedea în figura 1.

Pentru determinări s-a folosit un spectrofotometru de absorbție atomică Perkin — Elmer 300, prevăzut cu un cuptor Massman tip 70. Cuptorul este confecționat din grafit, avînd un diametru interior de 8,5 mm și o lungime de 53 mm. Cuptorul este protejat de o manta de aluminiu, prin care circulă apa de răcire. Construcția cuptorului se bazează pe indicațiile date de M a s s m a n [32]. Forma sub care cuptorul este comercializat de firma Perkin — Elmer a fost descrisă de M a n n i n g și F e r n a n d e z [33]. În figura 2 poate fi văzută schema cuptorului.

Ca surse de radiații s-au folosit lămpile cu cavități catodice corespunzătoare pentru Cu și Cr. Lămpile au fost de tipul „Intensitron" comercializate de firma Perkin — Elmer. LCC au fost folosite la curenți de 15 mA pentru Cu și 25 mA pentru Cr. Lungimile de undă la care s-au făcut măsurătorile de absorbție atomică au fost cele mai sensibile linii de rezonanță ale elementelor: 324,8 nm pentru Cu și 357,9 nm pentru Cr.

Înregistrarea rezultatelor s-a făcut cu un înregistrator grafic Siemens „Compensograph III" cu scală variabilă. Scala folosită a fost cea de 10 mV.

Pentru introducerea probelor în cutorul Massman s-au folosit micropipete automate Eppendorf. Pentru stabilirea volumului optim de probă s-a încercat introducerea a 10, 20 și 50 μl de probă. Raportul cel mai bun semnal / fond s-a obținut în cazul probelor de 50 μl, astfel că acest volum de probă a fost folosit pentru toate analizele. Introducerea probelor în cuptorul Massman s-a făcut foarte rapid, pentru a preveni depunerea bulelor de CO_2 pe peretele interior al acului de plastic al micropipetei. Unele probe ce au avut depuneri au fost agitate puternic înainte de pipetare.

Timpul optim de uscare a probelor s-a stabilit ca fiind de 30 s la o temperatură de 100°C. Calcinarea probelor a durat tot 30 s. Temperatura treptei de calcinare a fost de circa 1100°C (programul 7). S-a constatat că timpul de calcinare nu are un efect important asupra picului din treapta de atomizare. În vederea atomizării propriu-zise a probei, temperatura cuptorului a fost ridicată brusc la 2400°C, aplicîndu-i-se o tensiune de 9V. Semnalul de absorbție atomică (atît în cazul Cu, cît și la Cr) a apărut la circa 1 s după aplicarea tensiunii de 9V. Nu s-a folosit corecția de fond cu arc de deuteriu, deoarece la lungimile de undă la care s-a lucrat intensitatea acestuia este prea slabă. Pe de altă parte se consideră că în cazul apelor minerale absorbția nespecifică este destul de mică, ceea ce face inutilă folosirea corecției de fond. O astfel de corecție este necesară numai în cazul analizelor unor ape minerale cu un conținut foarte mare de săruri dizolvate.

Tubul de grafit a fost purjat în timpul analizelor cu un curent de argon de 1,5 l min^{-1}. Soluția standard de bază a fost preparată prin dizolvarea cantităților corespunzătoare de Cu metalic în HNO_3 și, respectiv, K_2CrO_4 în apă distilată, pentru a da o concentrație de 1000 p.p.m. Soluțiile standard mai diluate au fost preparate prin diluări succesive. Este de notat că unele firme producătoare de spectrofotometre de AA menționează că în cazul atomizării fără flacără, răspunsul Cr depinde de starea lui de valență. Deoarece se consideră că rezultatele nu sînt mult diferite între semnalul de atomizare a cromului trivalent și cel hexavalent și necunoscîndu-se starea în care

cromul se găseşte în apele minerale s-a decis folosirea unei curbe de etalonare alcătuită pe baza rezultatelor obţinute cu o sare de crom hexavalent.

S-a folosit o fantă corespunzătoare unei benzi spectrale de 0,7 nm. După fiecare 10 determinări, temperatura tubului a fost ridicată la maximum, sau s-a efectuat un ciclu fără probă, în vederea eliminării oricărui pericol de contaminare sau acumulare a analitului în cuptor.

Rezultatele obţinute

Analizele s-au efectuat pe un număr de 30 de probe de ape minerale carbogazoase din zona Harghita. Izvoarele s-au ales în aşa fel încît să cuprindă un domeniu larg de concentraţii ale elementelor de interes. Rezultatele obţinute sînt trecute în tabela 1.

Tabela 1

CONŢINUTUL ÎN Cu ŞI Cr DIN UNELE APE MINERALE

Nr.	Concentraţia (p.p.b.)		Nr.	Concentraţia (p.p.b.)	
	Cu	Cr		Cu	Cr
1	0,60	1,40	16	0,90	1,00
2	0,50	1,52	17	0,95	1,87
3	3,70*	1,10	18	0,80	0,95
4	0,55	0,57	19	2,30*	5,21*
5	0,50	0,90	20	1,00	0,81
6	0,65	0,82	21	0,75	0,97
7	1,40	0,75	22	4,30*	1,80
8	0,35	0,55	23	0,50	0,75
9	1,55	2,80 *	24	1,00	1,05
10	1,05	1,57	25	1,40	1,57
11	1,10	1,30	26	2,30	1,30
12	2,25 *	1,05	27	7,40 *	5,26 *
13	1,10	1,82	28	1,10	1,52
14	0,90	0,95	29	1,80	1,26
15	0,30	1,70	30	1,05	0,98

* Concentraţii considerate ca fiind anomale

Curbele de etalonare pentru Cu şi Cr au fost lineare în domeniul de concentraţii studiat. Curbele de etalonare pot fi văzute în figurile 3a şi 3b.

Limitele de detecţie în cazul analizelor noastre se situează la aproximativ 0,2 p.p.b. pentru ambele elemente. Precizia analizelor a fost de 1—8% pentru Cr şi 2—9,5% pentru Cu. Probele au fost determinate fiecare de trei ori. Rezultatele trecute în tabela 1 reprezintă media celor trei determinări. Precizia analizelor diferă de la izvor la izvor. Se pare că precizia analizelor este invers proporţională cu concentraţia totală în săruri.

Interferenţe

Datele din literatura de specialitate cu privire la interferenţele întîlnite la determinarea Cu şi Cr prin AA fără flacără, sînt foarte contradictorii. Brodie şi Matoušek [34] determină Cu şi Cr din produse petroliere (uleiuri), neîntîlnind nici un fel de interferenţe. Rezultate similare sînt obţinute de Reves şi colab. [35]. S-a încercat şi determinarea Cu din plasma sanguină [36]. Nici aici nu au fost întîlnite interferenţe, deşi în acest caz Ca este prezent în mare exces faţă de Cu.

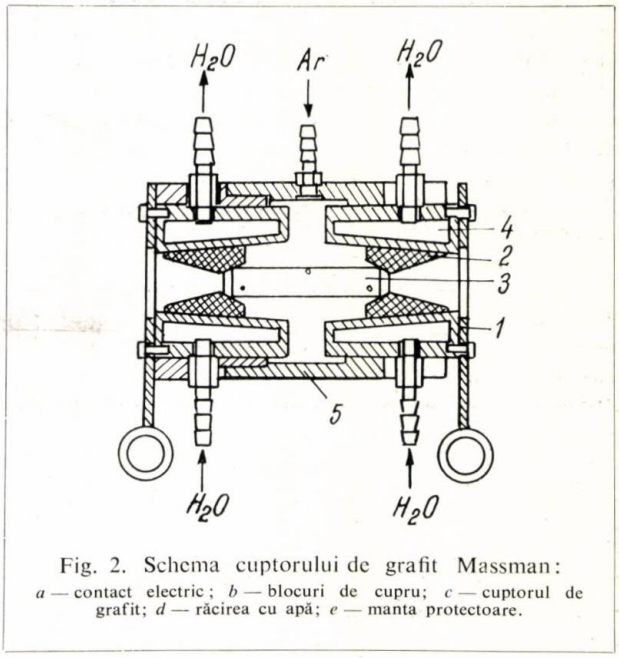


Fig. 2. Schema cuptorului de grafit Massman:
a — contact electric; *b* — blocuri de cupru; *c* — cuptorul de grafit; *d* — răcirea cu apă; *e* — manta protectoare.

Făcînd un studiu al determinării Cr cu un filament de grafit, Jackson şi colab. [37] semnalează apariţia unei serii de interferenţe. Astfel ei constată că dacă Sr, Fe, Co, Cu, Ca, Ba, Al sau Sn sînt prezente în concentraţii de peste 100 de ori mai mari ca Cr, semnalul de AA descreşte cu pînă la 30% (în cazul Sr şi Fe). Dar în aceeaşi timp (lucru foarte important în cazul nostru) nu se observă nici un fel de interferenţe de la Na, K, Li şi Mg. Tessari şi Torsi [38] semnalează şi ei interferenţa Fe asupra Cr la atomizarea fără flacără. Molnar şi colab. [39] stabilesc că temperatura de atomizare a Cr este de circa 1920°C.

În cazul analizelor noastre, singurele elemente ce prezintă pericolul unor interferenţe sînt Sr, Fe. Ca şi Al. După cum s-a menţionat temperatura de calcinare a fost de circa 1000°C. La această temperatură sărurile de Na, K, Mg sînt eliminate în mare parte. Ceea ce este însă foarte important, este că aceste săruri fiind în exces foarte mare faţă de speciile interferente, *se pare că le antrenează şi pe acestea.* Astfel se explică probabil faptul că la determinările noastre nu am constata efecte de interferenţă semnificative.

Segar şi Gonzales [40, 41] încearcă să determine Cu din apa de mare prin injecţie directă într-un cuptor Massman. Făcînd analiza în mod convenţional (cu cele trei faze) ei constată că în treapta de atomizare, absorbţia nespecifică devine atît de pronunţată, încît ea nu mai poate fi eliminată prin folosirea unei corecţii de fond. Fumul format în interiorul atomizorului a fost aşa de dens încît a diminuat pînă la zero intensitatea radiaţiei emise de LCC. Pentru a elimina absorbţia parazită din treapta de atomizare, ei au folosit tehnica volatilizării selective. După faza de uscare, ei au ridicat temperatura tubului la 1250°C, pentru a îndepărta astfel matricea. La această temperatură, teoretic Cu nu este atomizat. Molnar şi colab. [36] au stabilit că temperatura de atomizare a Cu este de circa 1700°C. Totuşi Segar şi Gonzales [40 ,41] constată

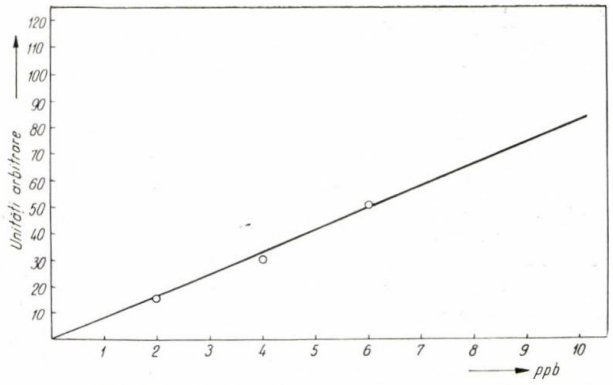


Fig. 3a. Curba de calibrare a cuprului

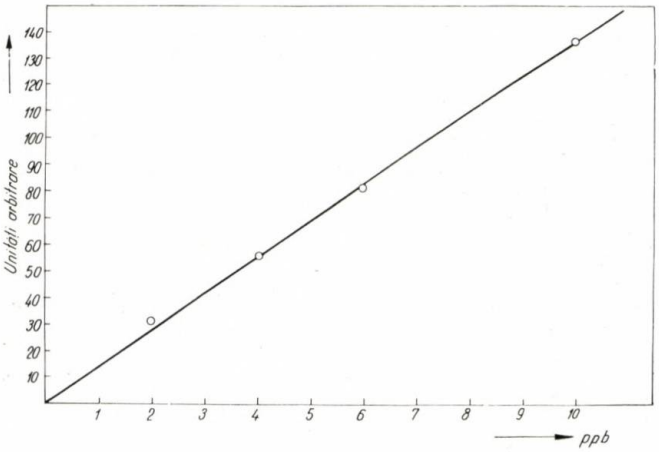


Fig. 3b. Curba de calibrare a cromului.

că se pierde o cantitate importantă de Cu în cazul calcinării la 1250°C în vederea volatilizării selective a matricei. Astfel ei stabilesc că folosind volatilizarea selectivă, o probă ce are o salinitate de $1^0/_{00}$ dă un răspuns de numai 87% pentru Cu în raport cu o soluție apoasă pură de aceeași concentrație. Astfel, autorii ajung la concluzia că tehnica folosită induce o pierdere de Cu, din cauza covolatilizării acestuia cu matricea în faza de calcinare. În același timp ei observă că clorurile atenuează mai mult semnalul Cu decît sulfații. În cazul apelor minerale studiate de noi majoritatea sărurilor fiind sub formă de carbonați, această diminuare de semnal nu mai apare. Pe de altă parte cantitatea mică de ioni de clor ce sînt prezenți în apele minerale studiate de noi, este probabil legată numai de Na și K, dată fiind marea afinitate ale acestor elemente pentru halogeni.

Deoarece în cazul analizelor noastre salinitatea totală este mult mai redusă decît în cazul apelor marine, nu este necesară o volatilizare selectivă a matricei. În aceste condiții putem fi siguri că toți atomii de Cu prezenți în probă participă la procesul de absorbție și nu se pierd înaintea acestuia. În același timp s-a redus și temperatura de calcinare la 1000°C (față de 1250°C la S e g a r și G o n z a l e s [40]. Această temperatură asigură o eficientă volatilizare a matricei apelor minerale. În condițiile noastre de lucru însă volatilizarea matricei este un proces lent. Se știe că riscul covolatilizării analitului crește, pe măsură ce viteza de volatilizare a matricei crește.

Într-un studiu al determinării Ag și Cu în uleiuri minerale, A l d e r și W e s t [42] menționează descreșterea semnalului pentru Cu, la concentrații mari de Ag și Ca. În cazul probelor noastre, Ag fiind prezent în aproximativ aceeași domeniu de concentrație ca și Cu, putem elimina posibilitatea acestei interferențe la analiza apelor minerale. O problemă mai complicată părea să reprezinte Ca, dar se pare că acesta se volatilizează în mare măsură în treapta de calcinare, fiind antrenat de sărurile de Na. În această situație nu am constatat interferențe semnificative a Ca asupra Cu. S c h r a m e l [43], făcînd un studiu al determinării unor elemente prin atomizare fără flacără într-un standard biologic internațional, nu constată nici un fel de interferențe la determinarea Cu și Cr, deși concentrația Ca este de 40 000 p.p.m. față de 0,34 p.p.m. Cr și 4,8 p.p.m. de Cu.

Discuții

Rezultatele obținute pe un număr de 30 de izvoare de apă minerală, arată că metoda de analiză folosită poate fi aplicată cu succes la determinarea Cu și Cr din apele minerale. Localizarea izvoarelor poate fi găsită în figura 1, precum și în anexă. Numărul relativ mic de probe nu a permis întocmirea unei hărți a concentrației anomale a Cu și Cr. Cu toate acestea se pot trage unele concluzii asupra distribuției celor două elemente. Astfel se constată că, în zonele: Sîncreieni, Tușnad — Sat și Homorod, Cu este prezent în cantități mai mari (tabela 1). Rezultatul obținut în cazul izvorului nr. 22 (4,30 p.p.b.) de la Szeltersz, confirmă rezultatele obținute de B a n y a i [2] care identifică Cu în sedimentele unor ape minerale din această zonă, prin analiza spectrală de emisie. Concentrația cea mai mare de Cu se găsește la izvorul Nr. 27 din Homorod: 7,40 p.p.b.

În cazul Cr se poate distinge o singură zonă de concentrație ridicată, și anume zona Homorod. Izvorul cu cea mai mare concentrație de Cr este localizat tot în această zonă. Este vorba de izvorul Nr. 27 care are o concentrație de 5,26 p.p.b.

Este interesant de remarcat, că în majoritatea cazurilor concentrațiile mari de Cu, înseamnă o concentrație mare de Cr și invers.

Valoarea concentrațiilor absolute în Cu și Cr sînt foarte folositoare pentru elucidarea efectelor terapeutice ale apelor minerale. Însă pentru ca să se obțină date folositoare din punct de vedere geochimic este necesar ca conținutul în Cr și Cu din apele minerale să se raporteze procentual la concentrația totală a sărurilor dizolvate. Acest lucru este necesar, deoarece numai astfel putem lua în considerare solubilitatea diferitelor minerale prezente în rocile în care își are originea izvorul. Dacă concentrațiile de Cu și Cr nu se exprimă procentual față de suma totală a sărurilor dizolvate, se pot trage concluzii greșite din punct de vedere geochimic.

Concluzii

Prezenta lucrare a avut scopul de a demonstra utilitatea spectrofotometriei de absorbție atomică fără flacără la analiza apelor minerale. În publicațiile următoare ne vom ocupa de determinarea unei serii de elemente prin spectrometria de absorbție și emisie atomică atît în flacără, cît și în sisteme fără flacără.

Se are în vedere şi un studiu aprofundat al laturii geochimice a problemei.

ANEXA 1

Localizarea izvoarelor analizate pentru Cu şi Cr

1. Sumuleu (în spatele bisericii)
2. Miercurea Ciuc (pe drumul spre Sf. Gheorghe)
3. Jigodin (bazinul mic)
4. Jogidin (bazinul mare)
5. Jigodin (lîngă bazinul mare)
6. Jigodin (lîngă bufet)
7. Jigodin (la parcare auto)
8. Sîncrăieni (îmbuteliere)
9. Sîncrăieni (foraj I, lîngă şosea)
10. Sîncreieni (foraj II, lîngă şosea)
11. Sîncreieni (izvor mezotermal de sub pod)
12. Tuşnad Sat (izvor pe marginea D.N.)
13. Tuşnad Sat (foraj îmbuteliere)
14. Tuşnad Sat (foraj, izvorul cald)
15. Tuşnad Sat (foraj lîngă Nr. 14, la circa 30 metri)
16. Tuşnad Băi (izvorul Apor)
17. Tuşnad Băi (izvorul Mikes)
18. Tuşnad Băi (izvorul Ileana)
19. Tuşnad Băi (izvorul Stănescu 1 bis)
20. Harghita Băi (izvorul de băut)
21. Harghita Băi (izvorul de ochi)
22. Székely Szeltersz (Perla Harghitei, Harghita Gyöngye)
23. Székely Szeltersz (50 m aval de cabană)
24. Homorod Băi (în dreapta D.N.)
25. Homorod Băi (aval de pod)
26. Homorod Băi (lîngă prima căsuţă)
27. Homorod Băi (izvor pe marginea D.N.)
28. Homorod Băi (izvor lîngă chioşc)
29. Homorod Băi (izvor din tabăra de pionieri I)
30. Homorod Băi (izvor din tabăra de pionieri II)

Bibliografie

1. Baiulescu, G., Fazakas, J., Manoliu, C., Tomi, B. Chimia Analitică, 2 1972, p. 184.
2. Bányai, J., Geochimia sedimentelor de ape minerale din zona Harghita, Congr. al V-lea. Asoc. Geolg. Carpato-Balcanică, Bucureşti, 4—19 sept. 1961.
3. Fazakas, J., Baiulescu, G., Determinarea Li şi Mn în apele minerale. Aplicarea la prospecţiile geologice. 4-th Conf. on At. Spectroscop. 29 oct.—2 noiemb. 1973, Toronto.
4. Bardet, J., Teză de doctorat în ştiinţe, Paris, 1914.
5. Nyulas, F., Noţiuni generale despre descompunerea apelor medicinale din Transilvania, Cluj, 1800.
6. Nyulas, F., Despre descompunerea borvizurilor feruginoase din regiunea Rodna, Cluj, 1800.
7. Nyulas, F., Despre puterea medicamentoasă, foloasele şi modul de utilizare a borvizurilor din regiunea Rodna, Cluj, 1800.
8. Gergelyffy, A., Analysia quarundum aquarum mineraliu. M. P. Transilvaniae, Cluj, 1814.
9. Bélteleki, S., Diss. inaug. med. s's. consp. system pract. aquarum min. Transilvaniae, Wien, 1818.
10. Pataki, S., Descriptio physico-chemica aquarum mineralium M. P. Transilvaniae, Pest, 1820.
11. Sigmund, S., Cu privire la cele mai cunoscute ape minerale din Transilvania, Viena, 1860.
12. Hankó, V., Apele balneare şi minerale din secuime, Budapesta, 1902.
13. Szádeczky, Gy., Geologia generală a principalelor ape minerale din Ardeal, Cluj, 1903.
14. Bányai, J., Studiu geologic asupra flancului Harghita, Dări de seamă ale Inst. Geolog. Român, X, 1927, Bucureşti.
15. Szádeczky, Gy., Munţii vulcanici Harghita-Căliman, ibid, XVI, 1928.
16. Ibid, Fenomene de asimilare în Harghita-Carpaţii Răsăriteni, Comp. Rend. XV, Intern. Geolog. Congr. 1929.
17. Sturza, M., Apele carbogazoase din România, Viena, 1930.
18. Bányai, J., Apele minerale din secuime. Muzeul Ardelenesc, Cluj 1934.
19. Bányai, J., Apele minerale din Secuime şi amplasarea izvoarelor lor. Anuarul muzeului transilvănean, Cluj, 1934.
20. Şumuleanu, C., Necesitatea unificării metodelor de a exprima rezultatele analitice ale apelor minerale; Adun. Gen. Extr. a Soc. de Hidrolog. şi Climatologie din România, Iaşi, 25—26 mart. 1934.
21. Bologa, V., Începuturile literaturii balneologice ardelene, Cluj, 1937.
22. Stanciu, V., Linia de eruptivi Harghita; Lucr. Inst. Geogr., Cluj, 1937.
23. Mareş, Gh., Apele minerale româneşti, Acţ. termoindic., Bucureşti, 1937.
24. Bányai, J., Geologia sedimentaţiilor apelor minerale din Secuime; Anuarul „Szádeczky", Muzeul transilvănean, Cluj, 1938.
25. Pricăjan, A., Ape minerale şi termale din România, Ed. tehnică, 1972.
26. Pépin, D., Gardes, A., Petit, J., Berger, J.A. şi Gaillard, G., Analusis, 2, 1973, p. 337.
27. Ibid, ibid, 2, 1973, p. 549.
28. Fishman, M.J., At. Abs. Newsletter, **5**, 1966, p. 102.
29. Schwartz, K., Mertz, W., Arch. Biochem. Biophys., **85** 1959, p. 292.
30. Mertz, W., Roginsky, E.E., Schroeder, H.A., J. Nutrition. **86**, 1965, p. 107.
31. Glinsman, W.H., Feldman, F.J. şi Mertz, W., Science, **152**, 1966, p. 1243.
32. Massman, H. Spectrochim. Acta, 23 B. 1968, p. 215.
33. Manning, D.C. şi Fernandez, F., At. Abs. Newsletter, **9**, 1970, p. 65.
34. Brodie, K. G. şi Matoušek, J. P., Anal. Chem. **43**, 1971, p. 1557.
35. Reeves, R.D., Molnar, C.J., Glenn. M.T., Ahlstrom, J.R. şi Winefordner, J.D., Anal. Chem. **44**, 1972. p. 2 205.
36. Matoušek, J.P., Stevens, B.J., Clin. Chem. **17**, 1971, p. 363.
37. Jackson, K.W., West, T.S. şi Balchin, L., Anal. Chim. Acta, **64**, 1973, p. 363.
38. Tessari, G. şi Torsi, G., Talanta, **19**, 1972, p. 1059.
39. Molnar, C.J., Reeves, R.D., Winefordner, J.D., Glenn, M.T., Ahlstrom, J.R. şi Savory, J., Appl. Spectros. **26**, 1972, p. 605.
40. Segar, D.A. şi Gonzales, J.G., Anal. Chim. Acta, **58**, 1972, p. 7.
41. Segar, D.A., Folosirea HGA în ştiinţele marine, A 3-a Conf. de AA şi AF Spectroscopy, nr. 41, Paris, 1971.
42. Alder, J.F. şi West, T.S., Anal. Chim. Acta, **58**, 1972, p. 331.
43. Schramel, P., Anal. Chim. Acta, **67**, 1973, p. 69.

▲ ▲ ▲

BREVET Nr. 56340

Dosar nr.: 64012
Data înregistrării: 22.07.1970
Data publicării: 28.02.1974
Autori: chim. Dumitru Narti

Int. cl.: Co7 g 3/00
Cl.: 30b, 2/03
C.Z.U.: 615.838.7—012
Titular: Fabrica de antibiotice—Iaşi

Titlul: **Produs medicamentos pentru tratarea diferitelor maladii**

Invenţia de faţă se referă la medicamente administrabile-extern, ca: pomezi, linimente, supozitoare şi ovule, pe bază de peloid-extract.

Prin aplicarea invenţiei se creează posibilitatea administrării principiilor activi din nămol de Amara sau Techirghiol, în afecţiunile localizate, la articulaţii sau afecţiuni dermatologice, prin folosirea unor preparate sub formă de pomezi, conţinînd 50% peloid-extract concentrat, linimente conţinînd 95% extract, precum şi ovule şi supozitoare în care cantitatea de extract evaporat este de 3—7% excipient.

Invenţia prezintă avantajele creării posibilităţii unor tratamente eficiente în bolile indicate, în condiţii avantajoase, înlăturînd tratamentele prin băi de nămol, împachetări cu nămol, calde sau reci, ungeri cu nămol, procedee greoaie, care se pot aplica numai în perioada de vară şi cer personal specializat, precum şi instalaţii adecvate.

* * * CRONICĂ * * *

MATERII PRIME PENTRU DETERGENȚI, PRODUSE DE BAZĂ ȘI PROBLEME ALE MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR

În zilele de 22—23 octombrie 1974 firma Chemische Werke Hüls A. G. din Marl, Republica Federală Germania, în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice a organizat la București un simpozion cu tema: „Materii prime pentru detergenți, produse de bază și probleme ale mediului înconjurător".

La simpozion a participat un mare număr de specialiști din cercetare, proiectare, învățămînt, producție și din Ministerul Industriei Chimice, Ministerul Educației și Învățămîntului, Ministerul Transporturilor și Telecomunicațiilor și Consiliul Național al Apelor.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de dr. H. Stache, șeful diviziei a doua de producție de la Chemische Werke Hüls AG-Marl, care, în numele firmei, a salutat pe participanții la simpozion și a prezentat programul manifestării. În continuare a vorbit dr. ing. A. Blaga, directorul tehnic al Centralei industriale de medicamente, coloranți, cosmetice și lacuri, care, printre altele, a prezentat evoluția industriei chimice din țara noastră, industrie ce se dezvoltă impetuos de la an la an. În perioada 1976—1980, a arătat vorbitorul, se vor dezvolta în continuare petrochimia, industria de îngrășăminte și pesticide, fire și fibre chimice, cauciuc, materiale plastice, înlocuitori de materiale. Materialele plastice și cauciucul sintetic vor fi larg utilizate în industria de blănărie, încălțăminte și marochinărie și în această perioadă se va realiza prima fabrică de hîrtie sintetică și se vor produce filme de cinema și televiziune alb-negru și color.

În planul de dezvoltare pe perioada 1976—1980, sectorului de detergenți i se va acorda o mare atenție, prin crearea de noi capacități de producție și prin valorificarea superioară a grăsimilor naturale inferioare, prin transformarea lor în alcooli grași, respectiv detergenți biodegradabili.

Prin dezvoltarea în continuare a chimiei, țara noastră se va situa, la nivelul anului 1980, pe locul 10 pe plan mondial, în ceea ce privește ponderea industriei chimice.

În continuare s-au prezentat următoarele referate:

— Dr. H. D. Wulf „Alchilbenzenul, acizii sulfonici și sulfonații ca materii prime de spălat biodegradabile", lucrarea a fost prezentată de dr. H. Stache.

Se face o prezentare a diferitelor etape de obținere a acestor produse biodegradabile la Chemische Werke Hüls A.G., cît și a mijloacelor de protecție a mediului, adoptate de către firmă.

— Dr. H. Stache „Prelucrarea acidului benzen-sulfonic la detergenți și agenți de curățire". Autorul a arătat avantajele economice și raționale ale fabricării acizilor alchilbenzensulfonici față de sulfonați, comparativ cu specificațiile unui acid sulfonic comercial. De asemenea s-au discutat depozitarea, transportul și neutralizarea acidului benzensulfonic dîndu-se exemple de fabricare a agenților de spălare și curățire sub formă lichidă și pulverulentă.

— Dr. Hänssle, dr. Streck, dr. von Praun, dr. Kosswig și dr. Maag. „Obținerea olefinelor sulfonate și domeniile lor de utilizare tehnică". Referentul, dr. Maag, face unele considerații de ordin economic cu privire la prețul, piața, capacități industriale, procedee de obținere, metodele de sulfonare a alfa-olefinelor, inclusiv cercetările efectuate la Chemische Werke Hüls A.G. privitoare la sulfonarea cu trioxid de sulf în fallfilm, diverse instalații și sisteme de sulfonare, cît și domeniile de utilizare a olefinelor sulfonate.

Fabricarea olefinelor sulfonate depinde, în general, de cheltuielile de producție, care la rîndul lor sînt dependente, în mai mare măsură, de metodele de obținere a alfa-olefinelor. Olefinele sulfonate sînt, din acest punct de vedere, mai scumpe decît produsele pe bază de acid alchilbenzen sulfonic.

Olefinele sulfonate sînt biodegradabile netoxice pentru pești și prezintă o capacitate bună de spălare în apa dură.

— Dr. K. Schulze „Acetați ai alcoolilor grași etoxilați" lucrare prezentată de dr. Maag. Această clasă de compuși este constituită din alcooli grași etoxilați și carboximetilați, deosebindu-se de săpunuri, prin faptul că au în constituția lor unități condensate și hidrotratabile de oxid de etilenă, care se găsesc între partea hidrofobă și hidrofilă a moleculei. Produsele se pretează ca antistatici, dispersați, auxiliari textili și componenți activi pentru detergenți și agenți de curățire.

— Dr. P. Scöberl „Probleme ale mediului înconjurător". Autorul, s-a ocupat de problema protecției mediului în ceea ce privește gradul de degradare biologică a diferiților detergenți și adaosuri de condiționare.

— Dr. H. Maag „Situația în domeniul substanțelor tensioactive neionice". Referatul dă o privire de ansamblu asupra domeniului substanțelor neionice, cu luarea în considerare a punctelor de vedere ecologice. Se insistă, în special, asupra alcoolilor grași etoxilați pe bază de alcooli oxo și se compară proprietățile de aplicare tehnică și ecologică cu acelea ale derivaților alcoolilor grași primari liniari.

— Dr. H. Stache „Situația pieței în compartimentul detergenților". În referat se prezintă situația actuală a pieței în sectorul detergenților și materialelor de curățire din R.F.G., cu luarea în considerare a materiilor prime de spălat și se face o prognoză a dezvoltării previzibile pe termen scurt și lung.

— Dr. K. Schulze „Adaosuri de condiționare pentru detergenți", prezentat de către dr. Maag.

S-a arătat că problema controversă a utilizării tripolifosfatului ca adaos de condiționare nu a fost rezolvată în întregime. Pînă în prezent nu s-a reușit să se obțină substituenți parțiali sau totali, care să înlocuiască fosfații din actualele formulări de detergenți.

— Dr. H. Stache „Produsele firmei Chemische Werke Hüls A. G. pentru detergenți și substanțe de curățire, cosmetică și industrie". Referatul face un scurt istoric al firmei și prezintă succint o serie de produse, cum ar fi detergenții anionici, neionici, polidiolii, emulgatorii, auxiliarii textili etc. cu domeniile de utilizare.

La încheierea celor două zile a simpozionului dr. H. Stache a mulțumit organizatorilor, Ministerului Industriei Chimice, cadrelor de conducere, cît și celor prezenți pentru reușita acestei manifestări și pentru interesantele discuții, ce au avut loc pe marginea referatelor prezentate.

Dr. ing. S. Anastasiu, director general adjunct științific la Institutul de cercetări chimice mulțumește în numele conducerii Ministerului Industriei Chimice și a celor prezenți pentru referate interesantele prezentate de specialiștii firmei Chemische Werke Hüls A.G. Vorbitorul a relevat că aceste manifestări duc la o cunoaștere a preocupărilor specialiștilor din acest domeniu cît și la realizarea unui dialog în ceea ce privește diferitele forme de cooperare tehnico-economică între firmă și Ministerul Industriei Chimice.

C. A. COCIAȘU

* * *

I. Paralescu și V. V. Coșofreț

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A BORULUI CU UNII COLORANȚI ORGANICI BAZICI

Chimia analitică a borului constă, pe de o parte, în trecerea lui în acid boric și dozarea ulterioară a acestuia prin diferite metode: gravimetrice, volumetrice, spectrofotometrice, electrometrice etc., utilizînd diverși reactivi, dintre care cei organici sînt frecvent utilizați. În ultimii ani, metodele spectrofotometrice de dozare a borului au căpătat o largă răspîndire, utilizîndu-se în acest scop reactivi antrachinonici [1—13], azoici sau iminici [14, 15], curcuminici [16—24], flavonici sau calconici [25, 26], benzofenonici [27—29]. Sensibilitatea metodelor cu reactivii menționați este uneori extrem de ridicată permițîndu-se dozarea chiar a 10^{-9} g B/ml. Pe de altă parte, în literatura de specialitate sînt descrise și metode extractiv-fotometrice de determinare a borului, utilizîndu-se diverși cationi organici care prin interacția cu acidul tetrafluoboric, HBF_4, duc la compuși ce se extrag în solvenți sau amestecuri de solvenți nemiscibili cu apa. În acest scop s-au utilizat reactivi din clasa trifenilmetanicilor [30—37], reactivi derivați de la oxazină [38], de la tionină [39—41], din clasa rodaminelor [42, 43] etc.

În prezenta lucrare se redau studiile noastre referitoare la interacția anionului BF^-_4 cu trei coloranți arilmetanici bazici (tabela 1).

Acești reactivi formează cu HBF_4 compuși ce se pot extrage în solvenți neapoși. Practic, o extracție totală a borului are loc după 3—4 extracții succesive (excepție face compusul AV—BF_4, caz în care, după două extracții succesive, densitatea optică rămîne practic constantă). În cazul determinării borului cu acești reactivi, compușii ce se formează se extrag bine în benzen sau derivați halogenați ai acestuia.

Partea experimentală și rezultate

Reactivi și aparatură

Soluție standard de HBF_4 (concentrație 5 μg B/ml)

Soluții apoase de coloranți (V.M. 1%; V.I. 0,5%; A.V. 0,01%)

Soluție tampon acid acetic 0,2 M — acetat de sodiu 0,2 M (pH = 5,0)

Soluție de HCl 0,1 N

Benzen și clorbenzen pentru extracție.

Măsurătorile de absorbanță s-au realizat în cuve de 1 cm cu spectrofotometru SPEKOL.

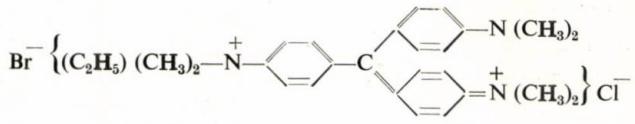
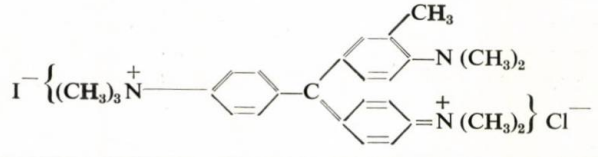
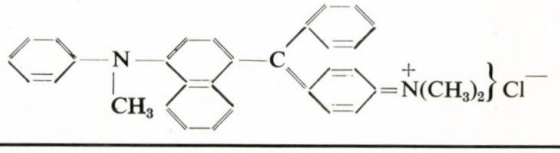
Stabilirea condițiilor de lucru

Alegerea solventului. În vederea alegerii solventului s-a ținut seama de proprietatea acestuia de a extrage în mod selectiv produsul de reacție în dauna reactivului liber. S-au încercat un număr mare de solvenți organici din clasa hidrocarburilor, alcoolilor, eterilor, esterilor, cetonelor, precum și amestecuri din acești solvenți. Cele mai bune rezultate le oferă benzenul și derivații săi halogenați.

Aciditatea soluției. Pentru un volum constant de fază apoasă (10 ml), atît în probe cît și în martori,

Tabela 1

COLORANȚI ARILMETANICI BAZICI

Denumirea coloratului	Simbol folosit în text	Formula
Verde de metil	V. M.	
Verde de iod	V. I.	
Albastru Victoria 4R	A. V.	

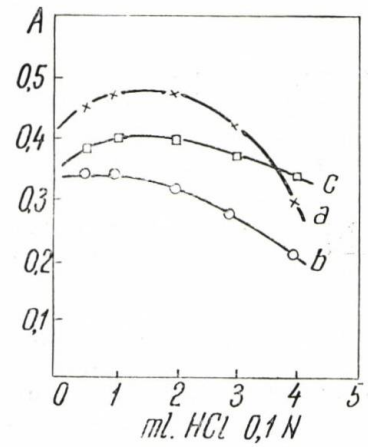


Fig. 1. Influența acidității:
a — V. M. — BF_4; *b* — V. I. — BF_4; *c* — A. V. — BF_4.

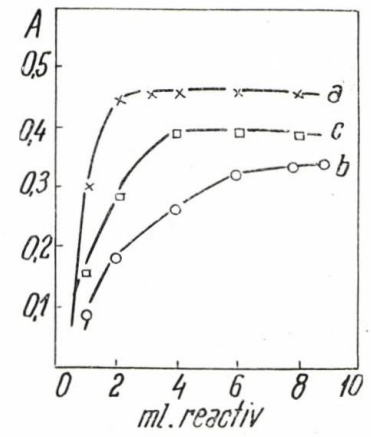


Fig. 2. Influența reactivului:
a — V.M. 1%; *b* — V.I. 0,1%; *c* — A.V. 0,01%.

volumul de HCl 0,1 N variază pentru fiecare caz în parte. În figura 1 se prezintă variația absorbanței în funcție de volumul de HCl 0,1 N adăugat. În cazul V.M.-BF_4 și A.V.-BF_4 (curbele *a* și *c*), reacția decurge în condiții optime cînd volumul de HCl 0,1N este cuprins între 0,5 și 2 ml.

Lucrînd cu un volum de 1 ml HCl 0,1 N, soluția capătă un caracter acid și extracția decurge cu rezultate bune. Odată cu creșterea $[H^+]$ are loc o scădere evidentă a absorbanței datorită, probabil, unei schimbări a compoziției reactivului sau a compusului format. În cazul V.I.-BF_4 (curba *b*) s-a lucrat într-un mediu slab acid folosind o soluție tampon de $pH = 5{,}0$ (acid acetic 0,2 M- acetat de sodiu 0,2 M).

Concentrația reactivului. Din figura 2 (curbele *a*, *b*, *c*) se observă variația absorbanței în funcție de volumul de reactiv adăugat. În vederea formării V.M.-BF_4 s-a utilizat reactiv de concentrație 1%. După un adaos de 2,0 ml reactiv, absorbanța rămîne practic constantă. Această creștere a cantității de reactiv și rămînere constantă a absorbanței se explică prin faptul că pe măsura creșterii concentrației reactivului în faza apoasă, crește și concentrația acestuia în faza organică a probei martor. Curba *b* din figura 2 arată că la utilizarea unei concentrații de V.I. 0,1%, volumul de reactiv adăugat este mult prea mare pentru formarea V.I.-BF_4, motiv pentru care s-a utilizat un volum de 5 ori mai mic, dar de concentrație 0,5%. Din curba *c* se observă că utilizarea unei concentrații de A.V. 0,01% este suficientă pentru formarea A.V.-BF_4.

Spectrele de absorbție. În figura 3 se dau spectrele de absorbție atît ale compușilor coloranților cu anionul BF^-_4 (curbele *a*, *b*, *c*), cît și ale reactivilor (curbele *a'*, *b'* ,*c'*). Maximele de absorbție ale celor trei compuși studiați sînt situate în domeniul 575—620 nm. Coloranții absorb în domenii apropiate, dar distincte.

Influența numărului de extracții — asupra absorbanței se prezintă în fig. 4. În cazul V.M.-BF_4 și V.I.-BF_4 (fie că extracția se face cu benzen sau clorbenzen) absorbanța rămîne practic constantă după trei extracții succesive. Curba (*d*) arată că în cazul A.V.-BF_4,

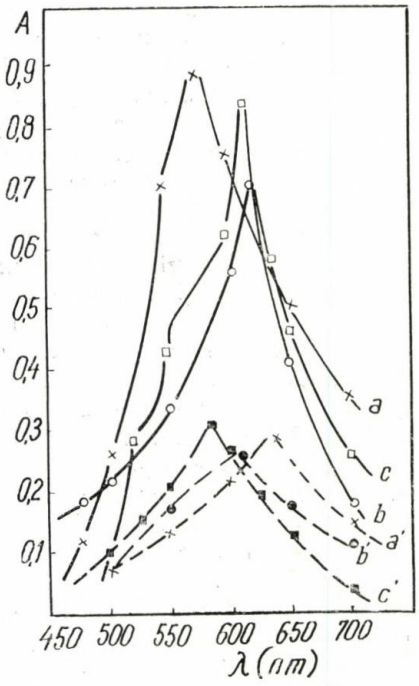


Fig. 3. Spectrele de absorbție:
a — V.M. — BF_4 (λ = 575 nm); *b* — V.I. — BF_4 (λ = 620 nm); *c* — A.V. — BF_4 (λ — 610 nm); a' — V.M. (λ = 630 nm); b' — V.I. (λ = 610 nm); c' — A.V. (λ = 590 nm).

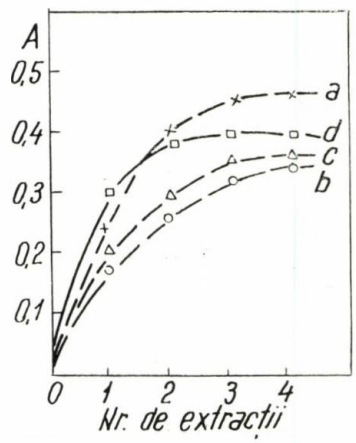


Fig. 4. Influența numărului de extracții:
a — V.M. — BF_4 (solvent C_6H_5Cl); *b* — V.I. — BF_4 (solvent C_6H_6); *c* — V.I. — BF_4 (solvent C_6H_5 — Cl); *d* — A.V. — BF_4 (solvent C_6H_6).

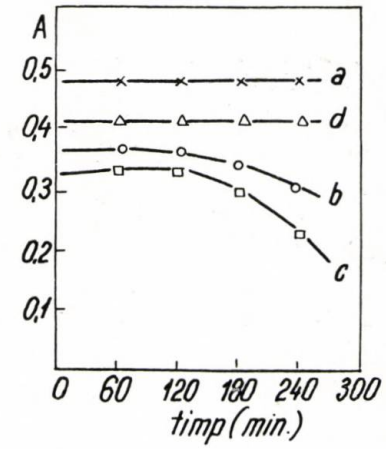


Fig. 5. Influenţa timpului:
a — V.M. — BF_4 (solvent C_6H_5—Cl); *b* — V.I. — BF_4 (solvent C_6H_5Cl); *c* — V.I. — BF_4 (solvent C_6H_6); *d* — A.V. — BF_4 (solvent C_6H_6).

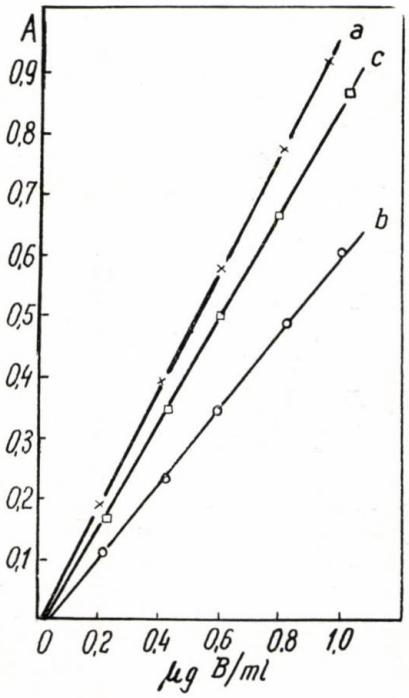


Fig. 6. Curbele de etalonare:
a — V.M. — BF_4; *b* — V.I. — BF_4; *c* — A.V. — BF_4.

absorbanţa rămîne constantă după două extracţii (cele două extracţii se fac cu cîte 10 ml benzen).

Influenţa timpului. Din figura 5 se observă variaţia absorbanţei în timp. Pentru V.M.-BF_4 şi A.V.-BF_4 extraşi în clorbenzen şi respectiv în benzen (curbele *a* şi *d*) absorbanţa rămîne constantă şi 24 h. V.I.-BF_4 extras în clorbenzen este stabil doar 60 minute, iar extras în benzen aproximativ 2 ore (curbele *b* şi *c*), fiind deci necesară efectuarea măsurătorilor în acest interval de timp.

Graficul de etalonare. Urmărind variaţia absorbanţei în funcţie de cantitatea de bor din probă s-au obţinut rezultatele reprezentate în figura 6 (curbele *a*, *b*, *c*). Sensibilităţile metodelor cu cei trei reactivi sînt următoarele: pentru V.M. şi A.V.-0,05 μg B/ml, iar pentru V.I.-0,1 μg B/ml. S-au calculat de asemenea coeficienţii molari de extincţie ($\varepsilon_{V.M.-BF4} = 10.600$; $\varepsilon_{A.V.-BF4} = 10.000$ şi $\varepsilon_{V.I.-BF4} = 6.500$), fiind superiori coeficientului molar de extincţie a tetrafluoboratului de violet de metil ($\varepsilon = 2.900$)/21/

Modul de lucru. Într-o pîlnie de separare, peste soluţia ce conţine bor, se adaugă 1 ml HCl 0,1 N, respectiv 2,0 ml soluţie tampon acid acetic — acetat de sodiu (pentru V.I.-BF_4) şi o anumită cantitate de reactiv de concentraţie stabilită (4,0 ml V.M. 1%; 2,0 ml V.I. 0,5%; 4,0 ml A.V. 0,01%).

După o prealabilă agitare şi aducere cu apă distilată la volum de fază apoasă constant (10,0 ml), se adaugă 10,0 ml benzen sau clorbenzen şi se efectuează două extracţii succesive în toate cazurile. Fazele organice rezultate în urma acestor extracţii se reunesc în baloane cotate de 25 ml şi se completează la semn cu solventul corepunzător. Apoi se citeşte absorbanţa la lungimile de undă maxime respective.

Concluzii

S-au stabilit condiţiile pentru determinarea spectrofotometrică a borului cu trei coloranţi organici bazici din clasa coloranţilor arilmetanici bazici (Verde de Metil, Verde de Iod şi Albastru Victoria 4R). Sensibilităţile metodelor cu aceşti reactivi sînt comparabile cu cele existente în literatura de specialitate.

Bibliografie

1. Smith, G. S. — Analyst, **60**, 1935, p. 735
2. Mc. Dougal, D. şi Biggs, D. A. Anal. Chem. **24**, 1952, p. 566
3. Chindler, N. şi Tiu, M. Metalurgia **19**, 1967, p. 5
4. Jones, H. A. Anal. Chem., **29**, 1957, p. 1101
5. Nemodruk, A. A. şi Palei, N. P. Zavod. lab. **28**, 1962, p. 406
6. Higgs, G. D. Analyst, **85**, 1960, p. 897
7. Burke, E. K. şi Albright, H. C. Talanta, **13**, 1966, p. 49
8. Danielson, L. Talanta, **3**, 1959, p. 138
9. Cogbil, C. E. şi Yoe, H. J., Anal. Chim. Acta, **12**, 1955, p. 455
10. Gupta, H. K. L. şi Boltz, D. F. Mikrochin. Acta, **4**, 1971, p. 577
11. Gupta, H. K. L. şi Boltz, D. F. Anal. Lett., **4**, 1971, p. 161
12. Levinson, A. A. Water Res., **5**, 1971, p. 41
13. Divac, A. V. Zavod. lab., **35**, 1969, p. 1443
14. Capelle, R. Anal. Chim. Acta, **24**, 1961, p. 555
15. Korenman, M. I. Zhur. Anal. Khim., **2**, 1947, p. 153
16. Elwell, N. T. şi Wood, D. F. Analyst, **88**, 1963, p. 475
17. Borrowdale, J. ş.a. Analyst, **84**, 1959, p. 426
18. Williams, E. D. şi Vlamis, J. Anal. Chem., **33**, 1961, p. 1099
19. Crawley, A. H. R. Analyst, **89**, 1964, p. 749
20. Monnier, D. ş.a. Helv. Chim. Acta, **44**, 1961, p. 1856
21. Coels, L. E. Analyst, **94**, 1969, p. 1153
22. Marczenko, Z., Mojski, M. şi Kasiura, K. Chem. Anal. (Warsaw), **14**, 1969, p. 1331
23. Hulthe, P., Uppstrom, L. şi Ostling, G., Anal. Chim. Acta, **51**, 1970, p. 31
24. Dyrssen, D. W., Novikov, Yu., P., Uppstrom, L. — Anal. Chim. Acta, **60**, 1972, p. 139
25. Hiiro, K. Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1961, p. 1748.
26. Jewsbury, A. şi Osborn, H. G., Anal. Chim. Acta, **3**, 1949, p. 451
27. Marcantonatos, A. şi M. şi Monnier, D. Helv. Chim. Acta, **48**, 1965, p. 194
28. Monnier, D. şi Marcantonatos A. şi M., Helv. Chim. Acta, **47**, 1964, p. 1980
29. Liebich, B., Monnier, D. şi Marcantonatos, M. Anal. Chim. Acta, **52**, 1970, p. 305.
30. Poluektov, S. N. şi Kononenko, I. L. J. anal. himii ,**13**, 1958, p. 396
31. Blium, A. I. ş.a. Zavod. lab., **27**, 1961, p. 644
32. Abshidze, K. A. Agrokhimiya **9**, 1968, p. 85
33. Marcenko, V. I. Zavod. lab., **27**, 1961, p. 801
34. Ducret, L. Anal. Chim. Acta, **17**, 1957, p. 207
35. Korenman, I. M. şi Sidorenko, L. V. Tr. Khim. Khim. Tekhnol., **2**, 1968, p. 127
36. Kuus, H. şi Lust, A. Tartu Ulikooli Toim- **265**, 1970, p. 122
37. Ivanova, V. S. şi Preser, R. F. Metody Anal. Miner. Syr'ya, 1971, p. 45
38. Skaar, B. O. Anal. Chim. Acta, **32**, 1965, p. 508.
39. Pasztor, L. şi Bode, D. J. Anal. Chem., **32**, 1960, p. 1530.
40. Pasztor, L., Bode. D. J. şi Fernando, Q. Anal. Chem., **32**, 1960 p. 277.
41. Ducret, L. Anal. Chim. Acta, **17**, 1957, p. 213
42. Bobko, K. A. şi Cialaia, J. Z. Ukrain, him. j., 1964, p. 268
43. Onishi, N. Bunseki Kagaku, **17**, 1968, p. 345.

▲ ▲ ▲ ▲

Cornelia Fulea, Cristina Conta şi S. Moldoveanu

DETERMINAREA POTENŢIOMETRICĂ A Ag(I) DIN BĂILE DE FIXARE FOTOGRAFICĂ

În timpul procesului de fixare a materialelor fotografice, proces ce se realizează utilizînd diferite soluţii în care componentul principal este ionul $S_2O_3^{2-}$, are loc o variaţie a concentraţiei ionului de Ag (I) din soluţie. Aceasta deoarece pe materialele fotografice (placă, hîrtie, film) numai aproximativ 70% din halogenurile de Ag trec în Ag metalic, iar restul prin fixare, trec în soluţiile de fixare sub forma unui complex cu ionul tiosulfat $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

Cunoaşterea concentraţiei de Ag în baia de fixare este utilă pentru a controla eficienţa băii de fixare, baie ce poate să conţină maximum 5g Ag/l pentru a putea fi utilizată.

De asemenea, în cazul recuperării Ag din băile de fixare uzate, cunoaşterea concentraţiei în Ag, este deosebit de utilă.

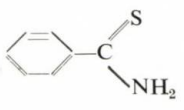
Din aceste motive, au fost elaborate de diverşi autori [1, 2, 3, 4] o serie de metode de determinare a Ag (I) în mediu de $S_2O_3^{2-}$.

Urmărind îmbunătăţirea metodelor cunoscute, în prezenta lucrare s-a pus la punct determinarea Ag (I) din băile de fixare, utilizînd titrarea potenţiometrică cu tiobenzamidă [5].

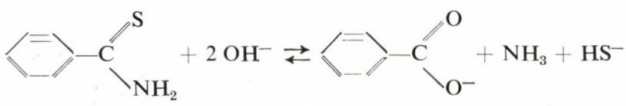
Metoda potenţiometrică are importanţă în acest domeniu prin simplitatea ei şi prin faptul că, soluţiile fotografice fiind, de obicei, închise la culoare şi conţinînd unele suspensii, nu permit utilizarea comodă a altor metode, cum ar fi cele colorimetrice sau titrarea cu determinarea vizuală a punctului final.

De asemenea, numărul reactivilor ce permit determinarea Ag (I) în prezenţa unui mare exces de $S_2O_3^{2-}$ este mic, interferenţa $S_2O_3^{2-}$ fiind foarte mare în cazurile în care compusul final în determinare nu este Ag_2S.

Prezenta lucrare propune ca agent de titrare a Ag (I) în mediu de $S_2O_3^{2-}$ (conc. 25—30%) tiobenzamida [5]. În soluţii puternic bazice (*p*H 12—13) tiobenzamida:



este un furnizor de ioni de sulfură conform reacţiei:



permiţînd astfel determinarea Ag (I) prin formarea Ag_2S.

Tiobenzamida este în plus o substanţă etalon care prin cîntărire şi dizolvare în alcool metilic poate da o soluţie standard cu care se poate realiza titrarea.

Partea experimentală

Pentru determinarea Ag din băile de fixare se prepară o soluţie $5 \cdot 10^{-2}$M tiobenzamidă în metanol (substanţa nu este solubilă în apă). Pentru concentraţii mai mici de Ag se pot folosi soluţii 10^{-2}M tiobenzamidă. Se iau 5 ml din soluţia de analizat (baia de fixare) ce conţin aproximativ 0,05—5 g Ag/l, se aduce soluţia la *p*H 12—13 cu soluţie NaOH (2n) şi se face titrarea potenţiometrică utilizînd un montaj potenţiometric obişnuit (fig. 1). Ca electrod indicator se foloseşte electrodul de Ag, iar ca electrod de referinţă cel de calomel. Pentru măsurarea potenţialului în experimentul de faţă s-a folosit un *p*H-metru electronic MV 11-S Clamann-Grahnert.

Cantitatea de Ag din probă se determină apoi după relaţia:

$$g\ Ag = a \times M \times 0{,}21572,$$

unde:

a este ml tiobenzamidă la punctul de inflexiune al curbei de titrare;

M — molaritatea soluţiei de tiobenzamidă.

Rezultate şi discuţii

Pentru a se vedea modul în care decurge titrarea, sînt date în figurile 2 şi 3 curbele de titrare pentru 1ml soluţie standard $5 \cdot 10^{-2}$M de Ag^+ fără tiosulfat şi a aceluiaşi volum de soluţie standard de Ag^+ în prezenţă de $Na_2S_2O_3$ 20%. Ambele titrări au fost efectuate în condiţiile descrise la modul de lucru.

Studiind efectul variaţiei concentraţiei de $Na_2S_2O_3$ s-a constatat că acesta nu influenţează rezultatele determinărilor.

De asemenea, variaţii de *p*H cu 1 sau 2 unităţi în jurul *p*H 12,5 nu influenţează determinarea.

Încercările de determinare a concentraţiei de Ag în băi de fixare fotografice, au dus la rezultate repro-

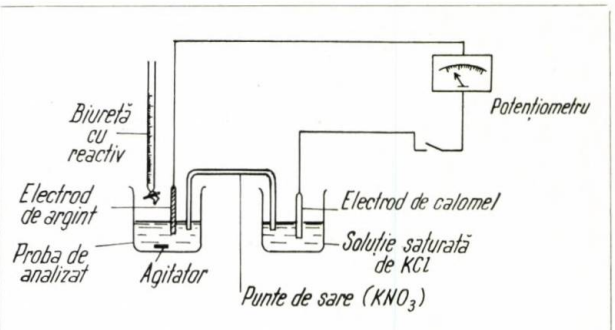


Fig. 1. Montaj potenţiometric utilizat la titrare.

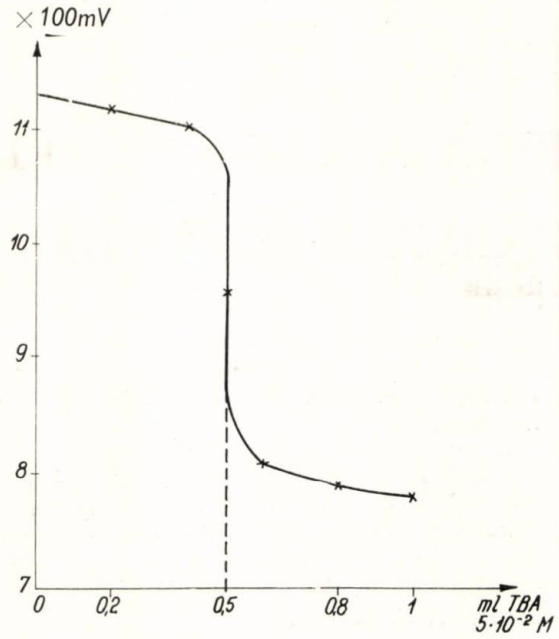


Fig. 2. Titrarea potenţiometrică a 1 ml $AgNO_3$ $5 \cdot 10^{-2} M$ cu tiobenzamidă.

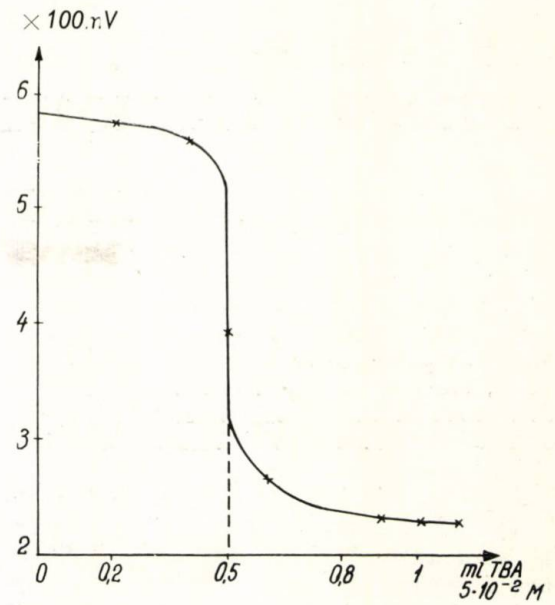


Fig. 3. Titrarea potenţiometrică a 1 ml $AgNO_3$ $5 \cdot 10^{-2} M$ în prezenţa tiosulfatului (5 ml $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 20%) la $pH = 12$.

ductibile şi în perfectă concordanţă cu metoda determinării concentraţiei Ag prin procedeul gravimetric utilizînd ca agent de precipitare Na_2S.

Concluzii

Metoda utilizată pentru determinarea Ag din băile de fixare corespunde cerinţelor de precizie, simplitate şi rapiditate.

În comparaţie cu oricare din celelalte metode utilizate în prezent în acelaşi scop, este mai simplă şi nu necesită soluţii tampon speciale aşa cum necesită titrarea potenţiometrică cu tioacetamidă sau păstrarea unei anumite temperaturi ca în cazul titrării potenţiometrice cu tiouree.

Bibliografie

1. Creyf, S., Roosens, L. (Div. Qual. Control Gevaert Agfa N.V. Mortsel Antwerp Belg.), Photogr. Koresp., **106**, nr. 12, 1970 p. 195.
2. Vrbsky J., Fogl J., Chem. Prům., **20**, nr. 7, 1970 p. 323.
3. Vrbsky J., Fogl J., Chem. Prům., **22**, nr. 5, 1972 p. 241.
4. Hutchins, B. A., McGrath, J. A., Owerbach, D., J. S.M.P.T.E., 77, nr. 8, 1968 p. 809—10.
5. Fulea, C., Pop, C., Moldoveanu, S., Analele Univ. Bucureşti (sub tipar).

BREVETE

BREVET Nr. 55 392

Dosar nr.: 64848
Data înregistrării: 30.10.1970
Data publicării: 20.04.1973
Autori: chim. Ortensia Brătulescu
chim. Grigore Maniu.

C.I.B.: Co9 d, 5/08; Co9 d 3/64
Cl.: 22 g, 7/02; 22 h, 5
C.Z.U.: 620.197.6
Titular: Intrep. de lacuri şi vopsele « Policolor » — Bucureşti

Titlul: **Grunduri pentru protecţia anticorosivă a tablelor sablate**

Invenţia prezintă procedee de obţinere a grundurilor folosite pentru acoperirea tablelor sablate, în scopul prevenirii coroziunii metalului după aplicarea lor pînă la montarea pieselor şi finisarea definitivă a utilajului.

Pentru asigurarea pasivării profilurilor metalice sablate, necesare în procesul fabricării construcţiilor metalice se impune acoperirea lor imediat după sablare cu o peliculă de protecţie care să reziste la intemperii, la sudare, îndoire şi montaj timp de 6 luni pînă la asamblarea utilajelor. Această peliculă de grund trebuie să fie anticorosivă şi să poată fi utilizată ca atare în sistemul final de protecţie.

Grundurile conform invenţiei rezolvă problemele menţionate fiind formate din amestecuri de lacuri alchidice-acrilate, vinilice sau vinilfenolice împreună cu solvenţi, cetone superioare şi pulbere de zinc.

BREVET Nr. 55398

Dosar nr. 66 247
Data înregistrării: 13.03.71
Data publicării: 30.05.1973
Autori: Ing. Virgiliu Băncilă
Chim. Clara Vaisbuch
ing. Iulian Rus
ing. Constantin Fantu

Int. cl. Co87 3/30
Cl.: 39c, 25/01
C.Z.U.: 678.743.22
Titular: Combinatul Petrochimic — Borzeşti
Gheorghe-Gheorghiu-Dej

Titlul: **Procedeu de obţinere a policlorurii de vinil clorurate**

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a policlorurii de vinil clorurate, prin clorurare cu clor gazos, în vederea utilizării ei ca substanţă peliculogenă.

Procedeul este caracterizat prin aceea că, în scopul reducerii timpului de dizolvare şi clorurare, efectuează clorurarea catalitică a policlorurii de vinil cu porozitate avansată, în prezenţa peroxidului de lauroil soluţie 1—2% în monoclorbenzen, care se adaugă continuu cu un debit de 6—12 l/h.

Ionii feroşi din mediul de reacţie proveniţi din acţiunea corosivă a acidului clorhidric format, sînt complexaţi cu agenţi de complexare, şi anume amine secundare şi terţiare, diamine, tetramine sau sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic, care se adaugă în proporţie de 100—200 g pentru fiecare 15 p.p.m. Fe.

Faţă de procedeele descrise de literatură, invenţia de faţă realizează o productivitate mărită, iar polimerul clorurat obţinut are stabilitate termică superioară.

* * *

Eugenia Baltă, P. Baltă şi V. Pleşu

METODA TERMOMETRICĂ APLICATĂ LA DOZAREA H_3BO_3 ŞI B_2O_3

Comparativ cu componenta de bază a substanţelor oxidice, bioxidul de siliciu, pentru care există o serie de metode de analiză de diverse tipuri, pentru componenta borică datele din literatură sînt limitate şi reduse ca număr.

Astfel, pentru acidul boric, literatura de specialitate [1—2] arată că acesta nu poate fi dozat ca atare datorită unor caracteristici legate de solubilitatea sa în apă şi de tăria sa ca acid; acidul boric este un acid mai puţin solubil (pentru soluţii saturate, la 20°C, c = $7{,}7 \cdot 10^{-1}$ m) şi este un acid foarte slab ($K_a = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$). Deci, metoda volumetrică, cea mai accesibilă poate fi utilizată numai dacă acidul boric se „întăreşte" [1].

În privinţa analizei anhidridei borice ca atare din substanţele oxidice, literatura de specialitate citează două metode principial diferite între ele, şi anume:

a) metoda bazată pe transformarea B_2O_3 în complex bor-poliolic [3];
b) metoda Directthermon [4].

Un număr prea mare de etape de analiză în cazul abordării metodei [3], precum şi absenţa selectivităţii în metoda prezentată de lucrarea [4] fac ca aceste două metode să nu fie recomandate în cadrul efectuării analizelor curente în procesul controlului analitic din domeniul industriei silicaţilor.

Într-o lucrare anterioară [5] a fost prezentată o metodă termometrică, de dozare a bioxidului de siliciu din sticle. S-a utilizat o instalaţie originală, construită la Catedra de chimie anorganică şi analitică din cadrul Institutului Politehnic-Bucureşti; verificarea instalaţiei şi utilizarea ei la dozarea SiO_2 din sticle aşa cum se arată în lucrarea [5] a dus la concluzia că metoda termometrică poate fi extinsă şi la analiza altor substanţe chimice sau a unor componenţi din diverse produse industriale.

În consecinţă, lucrarea de faţă a fost axată pe un studiu elaborat în scopul punerii la punct a condiţiilor de analiză a acidului boric sau a anhidridei borice, utilizînd metoda descrisă în lucrarea [5].

Astfel, această lucrare a urmărit o serie de obiective, dintre care se menţionează:

— posibilitatea dozării acidului boric şi a trioxidului de bor utilizînd reacţii totale, uşor de realizat şi cu reactivi accesibili;
— creşterea preciziei determinărilor efectuate cu această instalaţie, comparativ cu Directhermom-ul, a reproductibilităţii rezultatelor, a exactităţii metodei şi a micşorării erorii de analiză.

Principiul metodei şi instalaţia utilizată pentru analiza termometrică

Analiza termometrică pusă la punct în cadrul lucrării [5], şi utilizată în studiul de faţă are un principiu termochimic simplu: mărimea efectului termic a unei reacţii chimice este direct proporţională cu cantitatea de produs formată. Înlăturarea unor dificultăţi experimentale, legate de complexitatea substanţelor chimice reactante, a fost realizată şi prezentată în lucrarea anterioară [5]. În aceeaşi lucrare este descrisă atît instalaţia propriu-zisă, cît şi schema de principiu.

În scopul măririi preciziei metodei şi a exactităţii ei, precum şi a micşorării erorii de analiză a fost necesară modificarea schemei de principiu a instalaţiei, obţinîndu-se o nouă variantă a termometrului analitic, denumit de autori Terman-1 şi care este prezentat în figura 1.

Studiul preliminar al metodei

S-a început prin etalonarea termometrului cu termistor, obţinîndu-se dreapta din figura 2. În continuare, metoda, inclusiv noul termometru, a fost

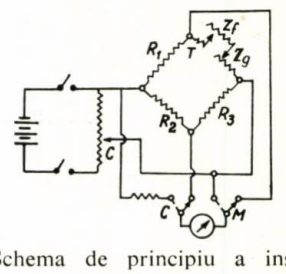


Fig. 1. Schema de principiu a instalaţiei.

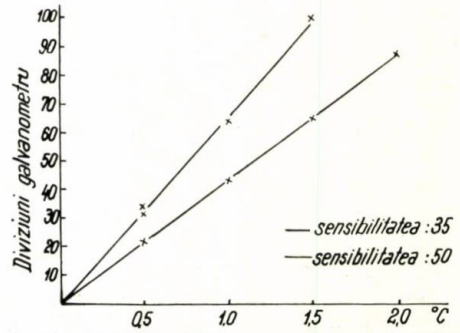


Fig. 2. Dreapta de etalonare a termometrului: diviziuni galvanometru — °C.

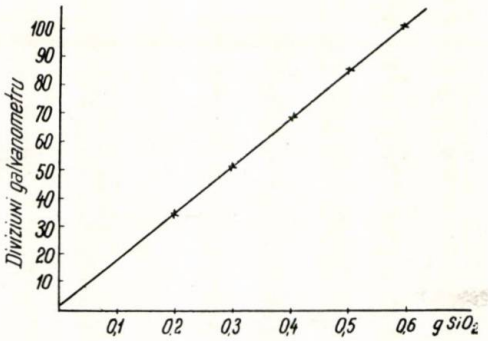


Fig. 3. Dreapta de etalonare stabilită pentru bioxidul de siliciu.

verificată prin măsurarea efectelor termice la reacția dintre H_2SiF_6 și KCl, reacție studiată amănunțit în lucrarea [5] determinîndu-se cantitatea de SiO_2. Dreapta prezentată în figura 3 confirmă existența și în cazul instalației perfecționate, a unei directe proporționalități între produsul reacției, respectiv cantitatea de SiO_2 introdusă inițial și efectul termic apărut, atestînd faptul că metoda poate fi utilizată în scopul arătat anterior.

Pe baza rezultatelor obținute în cadrul lucrării [5] la dozarea SiO_2, și utilizînd instalația perfecționată, prezentată în această lucrare, s-a considerat că folosirea metodei termometrice la dozarea acidului boric și a anhidridei borice va duce la elaborarea unei metode moderne, precise, exacte și care poate fi efectuată într-un timp relativ scurt.

În consecință, s-au studiat căile posibile de urmat pentru găsirea unei reacții cantitative a borului și condițiile care trebuie respectate pentru a asigura stabilitatea produsului format, în scopul determinării riguroase a efectului termic respectiv.

De asemenea, s-a avut în vedere că anhidrida borică este o componentă a materialelor oxidice, deci ea va fi însoțită întotdeauna de SiO_2; cu alte cuvinte, prezenta lucrare urmărind găsirea unei metode noi de dozare a H_3BO_3 și B_2O_3, constituie în același timp și începutul unui studiu amplu privind dozarea compușilor borului menționați și în contexte mai complexe.

După o serie de încercări preliminare, studiul s-a axat pe proprietatea cunoscută a H_3BO_3 și B_2O_3 de a forma în prima etapă BF_3, urmată de obținerea în final a acidului tetrafluoboric HBF_4. A fost abordată această cale întrucît în cazul unui sistem binar SiO_2—B_2O_3 s-ar realiza obținerea concomitentă a acizilor fluocomplecși.

Dacă în cazul formării H_2SiF_6 precauțiile ce trebuie luate în scopul obținerii cantitative a acestui produs sînt relativ minore [5], pentru formarea cantitativă a HBF_4 problema este mai complicată, întrucît intervin o serie de factori care determină apariția unor reacții de echilibru, determinate probabil de tipurile diferite de hibridizare ale atomilor centrali din cei doi acizi fluocomplecși.

În acest sens, literatura de specialitate pune la dispoziție o serie de date, rezumate în concluziile următoare [6]:

— reacția directă dintre H_3BO_3 și HF cu formarea acidului tetrafluoboric decurge în următoarele etape:

$$\begin{aligned} H_3BO_3 + HF &\xrightarrow{\text{rapid}} H[BF(OH)_3] \\ H[BF(OH)_3] + HF &\xrightarrow{\text{rapid}} H[BF_2(OH)_2] + H_2O \\ H[BF_2(OH)_2] + HF &\xrightarrow{\text{rapid}} H[BF_3(OH)] + H_2O \\ H[BF_3(OH)] + HF &\xrightarrow{\text{lent}} H[BF_4] + H_2O \end{aligned} \quad (1)$$

— datorită faptului că reacția decurge în mediu apos (HF 40%) există posibilitatea stabilirii unor echilibre de tipul:

$$H[BF_4] + H_2O \rightleftarrows H[BF_3(OH] + HF \quad K_{25°C} = 2{,}3 \cdot 10^{-3} \quad (2)$$

Studiile cantitative, concretizate în diagrama din figura 4, indică dependența strînsă dintre gradul de hidroliză α și raporturile molare H_3BO_3 / HBF_4 și HF / HBF_4, ducînd deci la concluzia că raportul molar HF/H_3BO_3 joacă un rol important în obținerea cantitativă a HBF_4.

— HBF_4 este un acid tare, disociind în modul cunoscut.

Anionul BF_4^- poate stabili însă următorul echilibru:

$$BF_4^- \rightleftarrows BF_3 + F^- \quad (3)$$

triflorura de bor formată putînd hidroliza conform reacției:

$$BF_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows H_3BO_3 + 3\,HF \quad (4)$$

Se remarcă deci importanța concentrației reactanților, respectiv a cantității de apă, în reacția de formare cantitativă a HBF_4. De asemenea, atrage atenția timpul de reacție, în sensul că datorită faptului că o parte din reacțiile în echilibru fiind lente, utilizarea unui timp mai lung de analiză ar favoriza formarea unor produși care în cazul de față deranjează.

— datele din literatură dau indicații și asupra diferiților acizi implicați în echilibrele sus menționate, ordonîndu-i calitativ în sensul descreșterii tăriei lor:

$$\begin{aligned} H[BF_4] > H[BF_3(OH)] > H[BF_2(CH)_2] > \\ > H[BF(CH)_3] > H_3BO_3 \end{aligned} \quad (5)$$

Din cele prezentate la acest subpunct, rezultă pe de o parte importanța obținerii unui singur tip de acid, datorită constantei de disociere diferite a acizilor hidroxifluoborici și pe de altă parte, necesitatea ca acest acid să prezinte tăria maximă. Încercările practice au fost astfel orientate spre obținerea cantitativă a HBF_4.

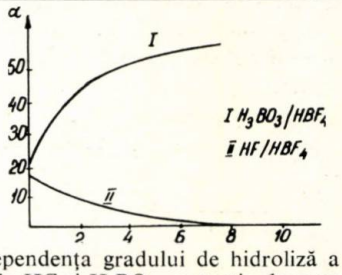


Fig. 4. Dependența gradului de hidroliză a HBF_4 de concentrația HF și H_3BO_3, respectiv de raportul molar H_3BO_3/HBF_4 și HF/HBF_4.

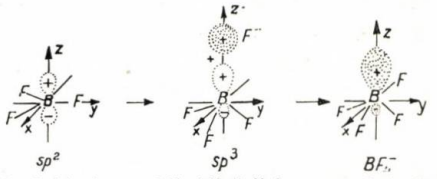
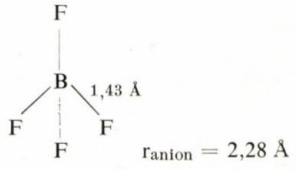


Fig. 5. Schimbarea hibridizării la atomul de bor prin complexare.

Amintim că părerile asupra tipului de hibridizare a borului în BF_4^- sînt împărțite. Astfel, datele din [6] afirmă existența unei hibridizări sp^2 care asigură tricovalența borului, cea de a patra legătură B-F fiind realizată printr-o legătură donor-acceptoare pe baza vacanței orbitalului $2p_z$ al borului.

Lucrarea [7] prezintă acidul tetrafluoboric ca un acid complex; ori, există date certe că în acest tip de combinații chimice, borul hibridizează sp^3, anionul BF_4^- avînd următoarea formă:

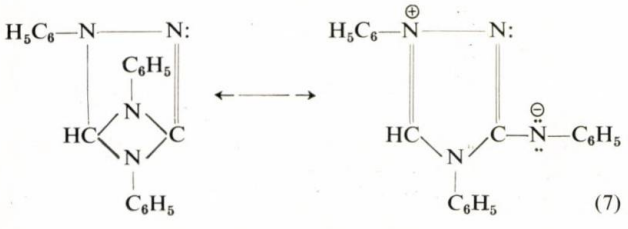


Lucrarea [8] aduce o serie de precizări în privința mecanismului formării anionului BF_4^-. În molecula de BF_3 există 3 legături σ bicentrice de egală energie, de tip sp^2. Rămîne vacant la atomul de bor un orbital, $2p_z$ care conferă moleculei un caracter „nesaturat". În prezența unui anion de F^-, care funcționează ca donor de perechi de electroni către atomul de bor, orbitalul $2p_z$ „pur" al borului suferă „la cererea donorului" o deformare, trecînd de la hibridizarea sp^2 la sp^3, hibridizare în care orbitalul neocupat este numai conturat așa cum se vede din figura 5. În felul acesta se stabilește o legătură coordinativă σ bicentrică, ducînd la schimbarea configurației plane într-una piramidală, iar numărul de atomi legați — coordinați la atomul central, crescînd de la 3 la 4, determină „saturarea" borului.

— în ceea ce privește posibilitățile de dozare termometrică printr-o reacție de precipitare a HBF_4, s-a căutat utilizarea unor reactivi uzuali, analogi cu cei utilizați la dozarea $HClO_4$ (datorită izomorfismului manifestat de sărurile celor doi acizi). Astfel, cercetările au fost orientate spre utilizarea soluției apoase de KCl:

$$KCl + HBF_4 \rightarrow KBF_4\downarrow + HCl \qquad (6)$$

De asemenea, literatura menționează existența unui reactiv specific pentru HBF_4, numit nitron (1,5-dihidro-1,4-difenil-endo-anilo-1, 2, 4-triazol), care prezintă tautomeria:



(7)

Rezultate experimentale

Așa cum rezultă din cele prezentate, studiul s-a axat pe reacția de formare a HBF_4 din acid boric sau anhidridă borică, sub acțiunea acidului fluorhidric.

Dezagregarea probei se efectuează într-o instalație din material plastic, prezentată în figura 6, și care are la bază principii similare cu cele descrise în lucrarea [5].

Determinările efectuate au urmărit în primul rînd stabilirea raportului molar H_3BO_3/HF optim. Întrucît metoda de dozare termometrică a SiO_2 a stabilit în mod concret o serie de condiții [5], printre care și valoarea acestui parametru, s-a încercat utilizarea unor valori în jurul celor utilizate la SiO_2 ținînd însă cont de aspectele teoretice prezentate anterior. Efectuarea unor serii de determinări au permis concluzionarea că în raport molar $H_3BO_3/HF = 1/30$ acoperă satisfăcător un interval relativ mare de substanță luată în lucru, rezultatele fiind perfect reproductibile, așa cum se vede în tabela 1. (Se menționează că valoarea acestui raport la SiO_2 era de $SiO_2/HF = 1/20$).

O altă serie de determinări au fost efectuate în scopul stabilirii concentrațiilor optime de acid boric sau anhidridă borică, acid fluorhidric și apă. Aceste

Tabela 1

H_3BO_3, g	Concentrația, %	H_3BO_3 100%	Diviziuni galvanometru
0,2000	99,00	0,1980	21,0
0,2004	99,00	0,1984	20,5
0,2000	99,00	0,1980	21,0
0,4000	99,00	0,3960	28,0
0,4000	99,00	0,3960	28,0
0,4000	99,00	0,3960	30,5
0,6000	99,00	0,5940	35,0
0,6004	99,00	0,5943	37,0
0,6000	99,00	0,5940	37,0
0,8000	99,00	0,7020	46,0
0,8005	99,00	0,7925	45,0
0,8000	99,00	0,7920	45,0

încercări au dus la concluzia că o concentrație de acid boric în proba de dezagregat cuprinsă între 0,6—2,5%, de 40% acid fluorhidric și restul de apă consti-

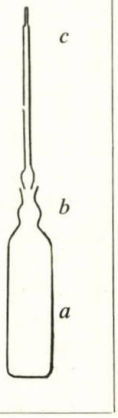


Fig. 6. Vas de dezagregare din material plastic: *a* — vasul propriu-zis de reacție; *b* — gîtul rodat pentru închiderea etanșă; *c* — refrigerentul axat în prelungirea dopului rodat.

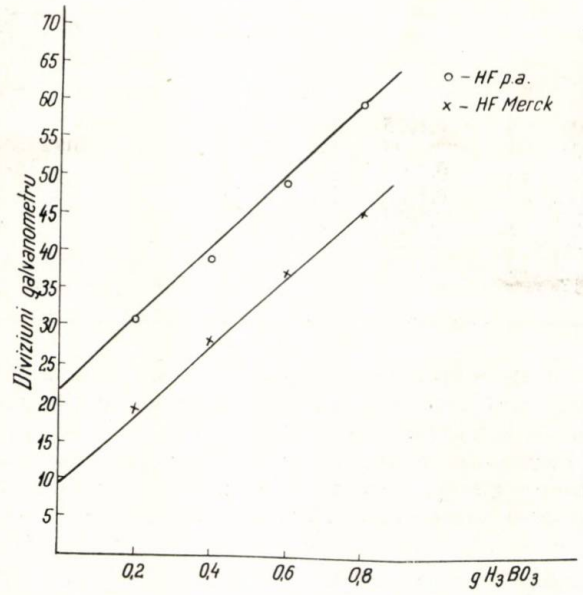


Fig. 7. Dreaptă de etalonare a H_3BO_3 efectuată cu HF de calităţi diferite: a) HF Merck b) HF p.a.

tuie condiţiile optime din acest punct de vedere pentru obţinerea acidului tetrafluoboric. Se menţionează importanţa deosebită a calităţii acidului fluorhidric utilizat la dezagregare, în sensul că existenţa numai a unui singur tip de acid fluorhidric din cei trei posibili (HF, H [HF_2] şi (HF)n) este factorul principal care determină reproductibilitatea riguroasă a determinărilor. Această afirmaţie este ilustrată de figura 7.

În ceea ce priveşte studiile efectuate pentru stabilirea temperaturii optime de formare a acidului tetrafluoboric, acestea au arătat că utilizarea aceloraşi valori ca la formarea acidului hexafluosilicic, adică 90—95°C, duc la obţinerea unor rezultate reproductibile.

Parametrul cel mai dificil de stabilit a fost timpul de reacţie, acesta cuprinzînd atît perioada afectată formării propriu-zise a acidului tetrafluoboric în urma dezagregării cît şi menţinerii acestui acid ca atare, în vederea precipitării sub formă de sare de potasiu. Utilizînd condiţiile expuse mai sus şi valori diferite ale timpului de dezagregare cuprins între 10—50 minute, se constată că la o durată totală a analizei de 120 minute, se obţin cele mai reproductibile rezultate la utilizarea unui timp de dezagregare de 40—50 minute.

Ultimul parametru principal este reactivul de precipitare, care în urma studiilor efectuate a fost ales a fi KCl în soluţie apoasă. Raportul molar HBF_4 /KCl optim, care determină atît o precipitare cantitativă cît şi existenţa unui sistem termic stabil este de 1/10. De asemenea, s-a folosit şi nitronul, în scopul verificării unor date din literatură referitoare la reactivitatea acidului tetrafluoboric.

Rezultatele experimentale obţinute duc la o serie de concluzii, concretizate în cele ce urmează:

— dezagregarea cu HF decurge în condiţii optime dacă se utilizează un raport molar H_3BO_3/HF = 1/30. În aceste condiţii, timpul de dezagregare este de 40 minute;
— temperatura de reacţie 90—95°C, pe baie de apă;
— raportul molar HBF_4/KCl = 1/10;
— în ceea ce priveşte volumul total al reactanţilor, s-a urmărit, pe lîngă cele prezentate, găsirea unui volum optim în aşa fel încît capacitatea calorică totală să fie mică, pe de o parte, iar pe de altă parte, stabilitatea termică a sistemului să fie cît mai mare.

Parametrii studiaţi se concretizează în modul de lucru pentru analiza termometrică a H_3BO_3 sau B_2O_3 prezentat mai jos şi care cuprinde următoarele etape:

— dezagregarea pe baie de apă încălzită la fierbere a unei cantităţi de H_3BO_3 cuprinsă între 0,2—0,6 g, cu 35 cm^3 HF 40%, timp de 40 minute, în instalaţia prezentată în figura 6;
— răcirea probei şi diluarea ei cu apă distilată la un volum total de 100 cm^3 într-un pahar de material plastic;
— termostatarea probei şi a soluţiei de KCl (23,8%);
— amestecarea reactanţilor şi măsurarea efectului termic al reacţiei de precipitare a HBF_4 sub formă de KBF_4.

Controlul veridicităţii rezultatelor obţinute şi a corectitudinii condiţiilor de lucru a fost efectuat prin trasarea dreptelor de etalonare a H_3BO_3, respectiv a HBF_4 atît cu KCl (fig. 8) cît şi cu nitron (fig. 9). Faptul că dreapta de etalonare cu nitron nu prezintă abateri, este un argument în plus pentru argumentarea formării cantitative a HBF_4, cunoscîndu-se selectivitatea nitronului pentru acest compus chimic. Dreptele obţinute în ambele cazuri confirmă faptul

Fig. 8. Dreapta de etalonare a H_3BO_3 cu KCl 23,8%.

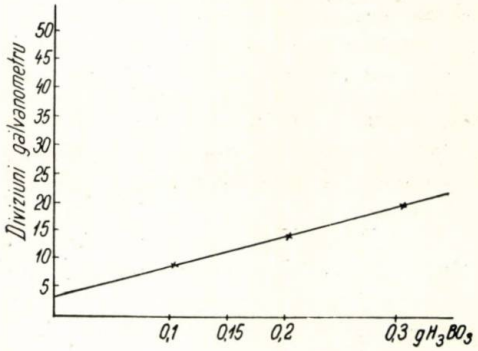


Fig. 9. Dreapta de etalonare a H_3BO_3 cu soluţie de nitron.

Tabela 2

Nr. crt.	H_3BO_3 — g —	Conc. % chimic	H_3BO_3 100% chim.	H_3BO_3 100% term.	Conc. term. %	Eroarea de analiză %
1	0,1029	99,9	0,1027	0,1025	99,8	—0,19
2	0,1028	99,8	0,1027	0,1025	99,8	—0,23
3	0,1008	99,8	0,1006	0,1004	99,78	—0,18
4	0,1024	99,9	0,1022	0,1020	99,80	—0,19
5	0,1028	99,9	0,1027	0,1025	99,80	—0,23
6	0,1030	99,9	0,1028	0,1025	99,70	—0,20
7	0,1717	99,9	0,1713	0,1710	99,80	—0,15
8	0,1720	99,9	0,1717	0,1715	99,80	—0,15

că studiul condițiilor formării acidului tetrafluoboric a dus la punerea la punct a metodei de dozare termometrice a H_3BO_3, metodă care prezintă avantaje net superioare față de cele indicate în literatură.

Se menționează că abaterea valorilor obținute prin metoda termometrică față de cea chimică este de $-3 \cdot 10^{-4}$g, precizie considerată cu totul satisfăcătoare. În ceea ce privește eroarea de analiză, aceasta este considerată ca fiind relativ mică, ~ 0,2 așa cum se constată din tabela 2.

Concluzii

În prezenta lucrare s-a reușit punerea la punct a unei metode de analiză rapidă, exactă și cu o eroare de analiză mică a H_3BO_3 și B_2O_3.

Instalația utilizată este simplă și ușor de realizat în cadrul unui laborator de chimie analitică.

Timpul afectat unei analize este de circa 2 ore, ceea ce permite utilizarea acestei metode în controlul tehnic de calitate.

Lucrările viitoare vor fi axate pe studii ale unor sisteme binare, ternare sau mai complexe din componența substanțelor oxidice tehnice.

Bibliografie

1. Liteanu, C. Hopirteanu, E. Chimie analitică cantitativă, volumetrie, ed. VI, Editura didactică și pedagogică, 1973 p. 198.
2. Charlot, G. Les méthodes de la chimie analitique, V-ème édition, Masson et C^{-ie} Editeurs, (1966), p. 638.
3. * * * STAS 318—66.
4. Sajo, I. Sipoș, B. Bull. Soc. Fr. Ceram., **85** (1969), p. 3.
5. Baltă, Eugenia, Baltă P., Pleșu V., Rev. chimie **24**, nr. **12**, 1973 p. 995.
6. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minerale, vol VI
7. Nenițescu, C. D. „Chimie generală", Edit. Didactică și Pedagogică București, 1972.
8. Drăgulescu, C. Petrovici E. „Introducere în Chimia anorganică modernă" Editura Facla, Timișoara, 1973, p. 280.

* * *

Gh. Mihăilescu, Florica Dan, Viorica Gavrilă și Mihaela Băleanu

O METODĂ SIMPLĂ DE DOZARE CANTITATIVĂ A INHIBITORULUI DE TRIPSINĂ ȘI KALLIKREINĂ (KATEIN)

Inhibitorul de tripsină și kallikreină este un polipeptid bazic, izolat din plămînul de bovine. El este folosit la prepararea produsului românesc KATEIN.

Activitatea inhibitorului se exprimă în unități inhibitoare de kallikreină, în comparație cu o soluție de referință.

Lucrarea de față se referă la elaborarea unei metode simplificate, față de metodele cunoscute din literatură [1—6].

Metoda se aplică curent la controlul procesului de fabricație al specialității farmaceutice KATEIN.

Principiul metodei

Efectul proteolitic al unei cantități constante de tripsină este inhibat de cantități de inhibitor de tripsină și kallikreină în comparație cu o soluție de referință. Acest efect proteolitic se obține pe cazeină care este scindată în substanțe solubile în acid tricloracetic, care apoi se colorează cu reactivul Folin-Ciocâlteu și extincția se măsoară la lungimea de undă de 660 nm.

Reactivi și metodă

Reactivi

Soluție hidroxid de sodiu 1 N: conform FR VIII

Soluție hidroxid de sodiu 0,5 N: conform FR VIII

Soluție fosfat tampon pH = 7,5

Se cîntăresc 2,179 g fosfat monopotasic anhidru (KH_2PO_4) și 42,03 g fosfat disodic ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$). Se dizolvă în 2000 ml apă distilată la balon cotat.

Soluția de acid clorhidric 0,0025 N

6,25 ml acid clorhidric 0,1 N se aduc la balon cotat la 250 ml apă distilată.

Soluția de tripsină

Se cîntăresc 4 mg de tripsină (tripsină cristalizată Biofarm). Se dizolvă în 100 ml soluție acid clorhidric 0,0025 N. Se obține o concentrație de 40 μg/ml. Soluția se prepară zilnic și se păstrează într-o baie de gheață la 0—5°C.

Soluția de referință

Trasylol Bayer cu un conținut cunoscut de unități inhibitoare de kallikreină (10000 UIK/ml) se diluează la 26,7 UIK/ml la balon cotat cu ser fiziologic ce conține 20 μg/ml mertiolat de sodiu.

Soluția de analizat

Soluția de analizat cu un conținut presupus de 10000 UIK/ml se diluează 1:500 la balon cotat, cu ser fiziologic ce conține 20 μg/ml mertiolat de sodiu.

Reactivul Folin-Ciocâlteu

100 g wolframat de sodiu ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) și 25 g molibdat de sodiu ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) exact cîntărite se dizolvă în 700 ml apă distilată într-un balon de 2000 ml prevăzut cu refrigerent. Se adaugă 50 ml acid fosforic (85%), ($d = 1,7$) și 100 ml acid clorhidric concentrat. Amestecul se refluxează pe baie de nisip timp de 10 ore. După răcire se adaugă 150 g sulfat de litiu ($Li_2SO_4 \cdot H_2O$), 50 ml apă distilată și cîteva picături (2—3) de brom. Amestecul se fierbe 15 min fără refrigerent, sub nișă, pentru îndepărtarea excesului de brom.

După răcire, se trece conținutul într-un balon cotat de 1000 ml. Se aduce la semn cu apă distilată, se filtrează și se păstrează în sticlă de culoare brună, cu dop de plută sau de cauciuc.

Reactivul Folin — Ciocâlteu diluat

O parte de reactiv Folin-Ciocâlteu concentrat se diluează cu 2 părți apă distilată. Se prepară în momentul folosirii.

Soluția de caseină

Se cîntăresc 2 g caseină și se amestecă cu circa 90 ml fosfat tampon pH = 7,5. Se ține 15 min pe baie de apă la fierbere și se agită pînă la completa dizolvare. Se răcește la temperatura camerei, se trece într-un cilindru gradat și se completează la 100 ml cu fosfat tampon. Se poate păstra la frigider (0—4°C) timp de o săptămînă.

Metoda de lucru

În două eprubete notate S_1 și S_2 se pipetează dintr-o soluție de referință S, pentru S_1 cîte 1,35 ml, iar pentru S_2 cîte 1,50 ml.

Într-o altă serie de eprubete notate P_1—P_6 se pipetează în ordine crescîndă cîte 1,5; 1,6; 1,7; 1,8; 1,9 și 2 ml din soluția de analizat P. Concomitent cu eprubetele S_1, S_2 și P_1—P_6 se mai pipetează într-o eprubetă notată M — martor — 3ml tampon fosfat.

Eprubetele S_1, S_2 și P_1—P_6 se completează cu tampon fosfat pînă la 2 ml. Apoi, toate eprubetele se introduc în baie termostat la 35°C și se pipetează în fiecare eprubetă cîte 1 ml tripsină cu 40 μg/ml (excepție face eprubeta M — martor) la intervale de 30 s între o eprubetă și alta. Se mențin timp de 15 min la 35°C. După acest interval de timp se adaugă în cele 9 eprubete în aceeași ordine cîte 1 ml soluție caseină 2%. Se mențin în continuare în baie termostat la 35°C timp de 20 min, timp în care are loc digestia caseinei.

Exact la 20 min de la adăugarea soluției de caseină, reacția este oprită prin adăugarea a 6 ml acid tricloracetic 5%. Probele se agită viguros și se lasă în repaus timp de 30 min la temperatura camerei. După scurgerea acestui timp eprubetele se filtrează într-o altă serie de eprubete numerotate ca mai sus (S_1, S_2; P_1—P_6; M).

Din filtrare se pipetează în alte eprubete numerotate ca mai sus (S_1, S_2; P_1—P_6; M) cîte 1,25 ml soluție filtrată. La acestea se adaugă cîte 2,5 ml hidroxid de sodiu, 0,5 N și 0,75 ml reactiv Folin—Ciocâlteu diluat. Apare o colorație albastră care este citită după 5 min la spectrofotometru la 660 nm în cuva de 1 cm față de martor M.

Calcul

Se notează extincțiile celor două soluții de referință S_1, S_2 și ale probelor de analizat P_1—P_6.

Una din extincțiile probei (P_1—P_6) trebuie să fie cuprinsă între extincțiile soluțiilor de referință S_1 și S_2.

În cazul cînd nici una din extincțiile probei P_1—P_6 nu se încadrează în intervalul extincțiilor soluțiilor de referință S_1 și S_2 se alege o nouă diluție, după cum soluția de analizat este mai diluată sau mai concentrată.

După îndeplinirea acestor condiții, se face media activității celor două soluții de referință S_1 = 36 UIK și S_2 = 40UIK care este egală cu 38 UIK.

Pentru calculul activității soluției de analizat se aplică următoarea formulă:

$$C = 38 \frac{D}{V} \text{ UIK/ml}$$

unde:

- C este concentrația în UIK/ml
- 38 — factor de proporționalitate
- D — diluția soluției de analizat (în cazul nostru 500)
- V — numărul de ml din proba a cărei extincție se încadrează între extincțiile soluțiilor de referință S_1 și S_2.

Concluzii

Pe baza datelor din literatură s-a elaborat o metodă simplă, reproductibilă, de dozare a inhibitorului natural de tripsină și kallikreină, izolat din plămîn de bovine. Metoda se aplică curent atît în urmărirea fabricației, cît și în controlul produsului finit românesc, denumit KATEIN și are o limită de eroare de ±2%.

Bibliografie

1. Kunitz, M. J. Gen. Physiol. **18**, 1935, p. 459.
2. Kunitz, M. J. Gen. Physiol. **20**, 1947, p. 291.
3. Kenneth, L., Burdon și Rosemary, P. Mudd — Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. **72**, 1949, p. 330.
4. Kenneth, L., Burdon, J. Lab. Clin. Med **37**, 1951, p. 494.
5. Kaiser, E. și Pantlitschko, L. Scientia Pharm. **21**, 1953, p. 292.
6. * * * Bayer — Prospect produs Trasylol, 1972.

Adam Bazan
Director general al Trustului industriei petrochimice-rafinării „Petrochemia"

Industria petrochimică şi a rafinăriilor în cei 30 de ani ai Republicii Populare Polone

Industria petrochimică şi a rafinăriilor a atins în R. P. Polonă, pe întreaga economie naţională, o înaltă dezvoltare.

Despre industria rafinăriilor se poate spune că are o veche tradiţie, fiind cunoscută încă din cea de-a doua jumătate a veacului al XIX-lea, pe cînd despre petrochimie se poate spune că a luat fiinţă de-abia după cel de-al doilea război mondial.

Pionieratul industriei rafinăriilor în Polonia este legat de numele lui Ignacy Lukasiewicz, descoperitorul primei lămpi de gaz, la jumătatea secolului trecut, care a elaborat o tehnologie originală, proprie, de prelucrare a ţiţeiului.

Industria rafinăriilor

Numărul rafinăriilor rămase după cel de-al doilea război mondial poate fi considerat, practic, ca fiind zero. Au fost preluate numai cinci întreprinderi mici, distruse, a căror capacitate de prelucrare reprezenta numai circa 100 mii t ţiţei pe an. Nu exista, de asemenea, nici o bază de cercetare-proiectare, iar întregul potenţial de construcţii-montaj se reducea la cîteva ateliere mecanice modeste.

Este, deci, de la sine înţeles, că prima perioadă de dezvoltare a industriei rafinăriilor a început cu reconstrucţia şi extinderea vechilor rafinării de ţiţei.

Acestea au fost treptat dotate cu instalaţii tubulare-turn pentru distilarea şi oxidarea asfalturilor, precum şi cu instalaţii pentru producţia uleiurilor lubrifiante.

În acelaşi timp, s-a trecut la elaborarea tehnologiei regenerării uleiurilor uzate.

În anul 1949, a fost înfiinţat Biroul de proiectare al industriei petrolului şi a fost organizată baza de construcţii-montaj.

Din anul 1952, întreprinderea nou înfiinţată, „Naftobudowa", a devenit principalul executant al tuturor lucrărilor de investiţii.

La extinderea rafinăriilor existente, s-a ţinut seama, înainte de toate, de soluţiile tehnologice şi de proiectare proprie. Se poate spune că aşa-numita prima etapă a dezvoltării industriei rafinăriilor a durat în Polonia pînă în anul 1962 şi că în această perioadă a fost atinsă o capacitate totală de prelucrare a petrolului de circa 1,5 mil. t pe an. Cu toate aceste rezultate tehnice şi economice importante, ritmul de dezvoltare a rafinăriilor a fost nesatisfăcător, deoarece consumul de produse petroliere depăşea cu mult posibilităţile de prelucrare, iar aceasta se reflecta asupra creşterii din an în an a importului de produse petroliere.

În această situaţie, a apărut necesitatea construirii unor rafinării noi.

În anul 1959, guvernul R. P. Polone a dat o hotărîre care prevedea construirea rafinăriei de la Plock, a cărei capacitate de prelucrare trebuia să atingă, în primii ani, 6 mil. t petrol pe an. Datorită acordului încheiat cu Uniunea Sovietică, a început construcţia conductei „Prieteniei", care garanta furnizarea directă a petrolului necesar acestei mari rafinării.

Construcţia întreprinderilor de petrochimie şi rafinărie din Plock poate constitui un exemplu minunat de colaborare rodnică a specialiştilor şi întreprinderilor din ţările socialiste.

Principalul furnizor atît al proceselor, cît şi al instalaţiilor, a fost U.R.S.S. Creşterea mare a necesarului pentru produse petroliere şi materii prime pentru petrochimie a dus la luarea unei decizii cu privire la extinderea, în continuare, a întreprinderilor din Plock.

Încă din anul 1971, capacitatea de prelucrare a întreprinderilor din Plock a atins aproape 9 mil. t petrol. După construcţia următoarei instalaţii de distilare, aflată în momentul de faţă în construcţie, capacitatea planificată de prelucrare a întreprinderilor, va ajunge pînă în anul 1975 la 12 mil. t petrol pe an.

Ţinînd seama de nevoile existente ale ţării de produse superioare, în tonaj mic, au fost elaborate o serie de soluţii tehnice, moderne, care au fost introduse la mai multe rafinării din sudul ţării, fapt care a înlesnit realizarea repartiţiei pe specialităţi în industria rafinăriilor.

Aceasta a dus la obţinerea unor indici economici mai buni la rafinării, iar economiei i-au fost puse la dispoziţie produse care pînă în prezent erau importate.

Potenţialul atins, în perioada celor 30 de ani ai Poloniei Populare, în industria rafinăriilor, înseamnă, înainte de toate, un efort imens în sectorul de investiţii, efort care a permis realizarea unui pas atît de mare în acest domeniu. Grăitoare în acest sens vor fi următoarele cifre.

În anul 1960 investiţiile pentru rafinării au costat 1,4 miliarde zloţi, iar în anul 1970, acestea au depăşit 8,5 miliarde. În anul 1975, vor reprezenta aproape 13 miliarde zloţi.

În anul aniversării a 30 de ani a R. P. Polone, industria petrochimică şi rafinăriile, ca industrie de combustibili pentru motoare şi de alte produse petroliere, precum şi ca producător de materii prime pentru

chimie, şi-au confirmat poziţia superioară pe care o ocupă în economia naţională.

Partea integrală a potenţialului acestei ramuri a industriei este o bază de cercetare-proiectare şi tehnică puternică. Se dispune astăzi de o serie de institute şi birouri specializate, ca: Institutul pentru tehnologia petrolului, biroul de proiectare „Bibronaft", institutul experimental „Naftochem", sau „Naftobudowa", întreprindere de construcţii-montaj.

În domeniul gîndirii tehnice s-au obţinut a serie de tehnologii proprii originale sau modernizate, care se referă mai ales la producţia uleiurilor de motor, combustibililor pentru aparatele cu reacţie, lubrifianţilor plastici, adaosurilor înnobilatoare şi asfalturilor de extracţie.

Cu toate aceste realizări, dezvoltarea economică a ţării, cuprinzînd multe domenii, va necesita cantităţi din ce în ce mai mari de produse petroliere şi materii prime pentru chimie, pe care posibilităţile actuale nu ne permit să le acoperim.

De aceea, în programul de mare anvergură, elaborat şi tradus în viaţă, urmărind chimizarea economiei naţionale, ritmul de dezvoltare a rafinăriilor va fi, în continuare, foarte dinamic. Se prevede construirea, în R. P. Polonă, pînă în anul 1980, a unor rafinării noi de petrol, precum şi modernizarea celor existente, astfel încît să se atingă, spre sfîrşitul viitorului cincinal, o capacitate de prelucrare a petrolului de circa 28 mil. t/an.

Industria petrochimică

În R. P. Polonă, ca şi în multe alte ţări, dezvoltarea sintezelor chimice, în cazul polimerilor, cauciucurilor şi al semiproduselor pentru fibre, se baza pe huilă, prin intermediul carbidului, acetilenei şi aldehidei acetice. Lipsa unor resurse proprii mai mari de petrol în ţară a fost hotărîtoare în ceea ce priveşte această orientare, bazată pe dezvoltarea surselor carbochimice. Pînă în anul 1967, ele au fost hotărîtoare în ceea ce priveşte dezvoltarea unor producţii chimice în R. P. Polonă.

Merită atenţie, în această perioadă, realizările Întreprinderilor chimice din Oswiecim. Încă din anul 1957 a fost pusă în funcţiune o instalaţie de PVC de emulsie, iar în 1967, instalaţia de PVC în suspensie, la Întreprinderile azotoase din Tarnowo.

În aceeaşi perioadă, a început să producă multe instalaţii importante pentru economia naţională, din care fac parte: linia de derivate din acetilenă, instalaţia de cauciuc sintetic, de cleiuri pe bază de uree sau semiproduse pentru fibre sintetice. Trebuie subliniat că produsele menţionate erau fabricate în R. P. Polonă cu o întîrziere nu prea mare faţă de ţările cu industrializare superioară. Încă din anul 1957, a fost dată în exploatare fabrica de caprolactamă la Întreprinderile azotoase din Tarnowo, a cărei capacitate de producţie reprezintă, actualmente, peste 65 mii t/an.

Etapele succesive ale dezvoltării chimiei semiproduselor pentru fibre sintetice au fost punerea în funcţiune a producţiei de dimetiltereftalat şi a celei de acrilonitril.

Poligonul experimental al petrochimiei poloneze l-a constituit piroliza benzinelor, pusă în funcţiune în 1967, la Blachownia Slaska, după care a urmat Fabrica de olefine din Plock, în 1970.

Aceste două instalaţii au determinat dezvoltarea în Polonia a producţiei de etilbenzen, polietilenă, fenol, cumen şi polipropilenă. Acest domeniu al industriei cuprinde, de asemenea, instalaţii pentru producţia de butandienă şi aromate, pe calea extracţiei, hidroextracţiei şi deshidratării.

Extinderea industriei petrochimice se realiza pe baza experienţelor şi a sprijinului Uniunii Sovietice şi a ţărilor membre C.A.E.R., precum şi prin cumpărarea de licenţe şi instalaţii din ţările capitaliste.

Potenţialul existent al industriei petrochimice este necesar, însă, a fi dezvoltat în continuare, şi o astfel de orientare prevede Programul de chimizare a economiei naţionale.

Încă la jumătatea viitorului cincinal va fi construit un mare complex petrochimic modern, bazat pe piroliza benzinelor. Spre sfîrşitul deceniului al optulea producţia de etilenă va atinge în Polonia circa 1,7 mil. t/an.

Industria de azotoase

Creşterea nivelului de trai al populaţiei în R. P. Polonă, legată de creşterea demografică, a determinat necesitatea imperioasă a dezvoltării industriei de îngrăşăminte artificiale.

Producţia de îngrăşăminte artificiale are în ţara noastră o tradiţie de mulţi ani. Încă din deceniul al doilea al secolului nostru, Întreprinderile azotoase din Chorzow erau unele dintre cele mai importante din Europa, de altfel ca şi Întreprinderile azotoase din Tarnowo, construite în perioada dintre războaie, a căror producţie de îngrăşăminte azotoase era bazată pe amoniac.

Adevărata dezvoltare dinamică a acestei ramuri a avut loc în perioada de după război.

Încă din anul 1947, a fost depăşit nivelul de dinainte de război, la producţia de îngrăşăminte azotoase, iar în 1950 producţia a fost dublată. Între anii 1950—1970 statul a cheltuit pentru investiţii, legate de dezvoltarea industriei îngrăşămintelor azotoase, 15,5 miliarde zloţi. Aceasta a permis asigurarea agriculturii cu soluri cu un înalt grad de fertilizare şi lichidarea totală a importului de îngrăşăminte azotoase. În momentul de faţă Polonia exportă îngrăşăminte azotoase în mai multe ţări ale lumii.

Industria de azotoase aprovizionează piaţa internă şi cu o serie de compuşi azotoşi, reprezentînd materiile prime şi semiproduse de bază pentru industria organică, a fibrelor sintetice, a materialelor plastice şi a multor alte domenii.

Polonia se află în momentul de faţă printre primele zece ţări în ceea ce priveşte producţia, cît şi consumul de îngrăşăminte artificiale şi alte produse azotoase.

Dezvoltarea cantitativă a producţiei a fost însoţită de un progres tehnic, care a permis obţinerea unor rezultate economice superioare, cît şi creşterea productivităţii muncii. Astfel, de exemplu, costul producţiei de amoniac şi îngrăşăminte a fost redus în cursul ultimilor zece ani de 3—4 ori.

Nevoile actuale și de perspectivă ale agriculturii și comerțului exterior justifică continuarea ritmului de pînă acum al investițiilor în anii 1971—1980.

Concentrînd atenția asupra dezvoltării multilaterale și dinamice a producției — a fost dezvoltată paralel baza de cercetare-proiectare. Pe măsura sporirii sarcinilor au fost înființate birouri de proiectare pe lîngă întreprinderi, după care a luat ființă Institutul de îngrășăminte artificiale. Aceasta a permis introducerea în producție a o serie de soluții proprii, moderne. Dar asupra succesului industriei de azotoase au fost hotărîtori, în primul rînd, oamenii, și anume cadrele de înaltă calificare — ingineri și muncitori. Nevoile actuale, precum și dezvoltarea agriculturii și comerțului exterior implică o dezvoltare intensă în continuare a industriei de îngrășăminte artificiale.

Aceasta s-a reflectat în totalitate în Programul de chimizare a economiei naționale, în capitolul — „Alimentația". Atingerea de către agricultură a productivității planificate la culturile de cereale, în medie la nivelul de 35—40 q/ha — necesită asigurarea îngrășămintelor în limite de 300 kg total îngrășăminte/ha, din care circa 100 kg/ha îngrășăminte azotoase.

În consecință este necesară dezvoltarea în continuare a industriei de azotoase. În deceniul de față (1971—1980) cheltuielile pentru această ramură a industriei chimice vor atinge 20 miliarde zloți.

Concomitent se va lărgi mult sortimentul producției, printre altele cu o serie de îngrășăminte complexe, pe baza experiențelor, a colaborării strînse cu țările membre C.A.E.R.

Dezvoltarea schițată numai a ramurilor respective se limitează, din necesitate, la prezentarea problemelor și sarcinilor celor mai importante care stau în fața industriei poloneze petrochimice și a rafinăriilor. Ne dăm seama că, viitorii ani vor pune în fața acestei industrii sarcini importante, foarte grele și că de realizarea acestora va depinde realizarea sarcinilor trasate altor domenii ale economiei naționale.

În afară de dezvoltarea internă a industriei petrochimice și rafinării o mare parte din necesar îl acoperim din import, în cadrul colaborării cu alte țări, în special cu cele din C.A.E.R, în cadrul căruia și cu R.S. România.

Polonia cumpără din R.S.R. o serie de produse petroliere și petrochimice, ca: benzină, motorină, uleiuri minerale, cocs de petrol etc.

Ne folosim, de asemenea, de experiența de dezvoltare a industriei românești în acest domeniu, prin dezvoltarea cooperării reciproce și a schimbului de experiență.

Realizările de pînă acum, obținute în cei 30 de ani ce au trecut, ne permit să fim optimiști pentru viitor.

Folosind această ocazie, doresc să transmit cordiale salutări cititorilor români din partea petroliștilor polonezi și a lucrătorilor din petrochimie.

▲ ▲ ▲

RECENZIE

Gmelinz Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Natrium. Register (Gmelin, **Manual de chimie anorganică,** ediția a 8-a, Sodiu, Registru), Verlag Chemie-GmbH-Weinheim (Bergstrasse, 1973, 127 p.,

Volumul « Registru » reprezintă încheierea seriei de volume referitoare la « Sodiu », elementul nr. 21 din Sistemul Gmelin, tratat într-un volum principal și șapte volume suplimentare. El cuprinde două părți: un index alfabetic de subiecte și un index de formule.

Indexul de subiecte conține proprietățile și reacțiile elementului sodiu, a ionilor, aliajelor și sistemelor sale, apoi numele mineralelor, numele triviale și termeni istorici și tehnici. Acest index este tradus și în limba engleză.

Indexul de formule conține circa 5000 indicatori privind toate combinațiile, ionii și sistemele de combinații definite ale sodiului cuprinse în cele opt volume. Prima coloană din index conține formulele empirice, în care elementele sînt indicate în ordine alfabetică. Aceste formule sînt orînduite în ordine alfabetică și după creșterea valorii indicilor. A doua coloană conține « formulele dizolvate » care ilustrează structura combinației. Dacă pentru același compus există mai multe asemenea formule, ele sînt înșiruite în ordinea: formule empirice, formule cu izotopi, polimeri, izomeri, hidrați, compuși de adiție, sisteme multicomponente (sticle, soluții, soluții solide, topituri, sisteme).

Prin modul cum a fost întocmit « Registrul » reprezintă un valoros ajutor pentru documentare.

PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Procedeu de purificare a p-xilenului, într-o singură treaptă
2. Pămînturile rare — materiale promițătoare ca substanțe antișoc
3. Unele aspecte privind desalinizarea apei de mare
4. Arderea deșeurilor rezultate în sintezele organice reduce poluarea
5. TVA studiază aprovizionarea mondială cu îngrășăminte
6. Scurte știri

1. *Atlantic Richfield Co. a pus la punct un procedeu economic de purificare a p-xilenului, cu o singură treaptă de cristalizare a acestuia din amestecul de produse aromatice C_8 și o singură spălare cu toluen, ce duce la un produs de puritate ce se încadrează în condițiile cerute pentru oxidare la acid tereftalic.*

Investițiile necesare acestui procedeu sînt cu 15—20% mai mici decît în cazul metodei convenționale cu două trepte de cristalizare.

Toate aceste concluzii au fost trase după ce metoda a fost experimentată la scară industrială într-o instalație cu caracter demonstrativ. Din cauza punctelor de fierbere apropiate ale etilenbenzenului și xilenilor și a diferenței relativ mari între punctul de topire al p-xilenului și acel al celorlalți componenți aromatici C_8, cristalizarea reprezenta singura operație posibilă de separare a p-xilenului. Procedeele standard de cristalizare în două trepte asigură un produs de puritate de 99,0—99,8% necesar pentru obținerea acidului tereftalic folosit apoi la fabricarea fibrelor poliesterice. Adesea, în a doua treaptă de cristalizare se face și o spălare cu toluen.

După noua metodă, spălarea cu toluen se face la prima treaptă de cristalizare. Au fost propuse două scheme ale procedeului cu o singură treaptă de cristalizare, care diferă între ele numai prin modul de a recupera toluenul.

După una din scheme, amestecul C_8 proaspăt este omogenizat cu efluentul recirculat de la centrifuga continuă și trimis apoi la cristalizatoare. Efluentul de la cristalizatoare alimentează centrifugele continue montate în paralel. Toluenul pentru spălare este introdus în conul fiecărei centrifuge.

Turta umedă (cu toluen) de p-xilen este colectată, topită și apoi trimisă într-un separator de p-xilen/toluen pentru o nouă purificare. După un schimb de căldură cu materialul proaspăt alimentat, filtratul de la centrifugare este retrimis în procesul de izomerizare a xilenului.

O parte din toluenul necesar spălării iese în materialul filtrat. El este recuperat din lichidul separat în reactorul de izomerizare, într-o serie de coloane de rectificare a efluenților. Toluenul introdus la cristalizare are efectul de a reduce temperatura eutectică relativă la temperatura eutectică a amestecului C_8 proaspăt.

În cealaltă schemă toluenul este recuperat direct din efluentul de la centrifuge. În acest fel se reduce recircularea la cristalizatoare și se permite accelerarea ritmului de introducere al materialului proaspăt.

Absența toluenului în materialul de alimentare a cristalizatorului, crește temperatura de lucru, necesitînd astfel mai puține frigorii. Dar aceste avantaje ale schemei tehnologice sînt contrabalansate de investițiile suplimentare necesare pentru separatorul de prelucrare a efluenților de la centrifuge.

Ritmul de spălare, poziția de introducere a toluenului și temperatura acestuia influențează puritatea produsului.

2. *Pămînturile rare și compușii acestora pot să înlocuiască tetraetilplumbul ca aditivi antișoc pentru carburanții motoarelor termice. Încercările preliminare efectuate în SUA de către Aerospace Research Laboratories au arătat că unii dintre acești compuși sînt mai buni decît tetraetilplumbul. Acești înlocuitori sînt vitali pentru Air Force în cazul motoarelor de putere medie.*

Pînă să se pună la punct un înlocuitor adecvat, singura alternativă ar fi să se mărească conținutul de produse aromate al benzinei, variantă însă neacceptabilă din cauza emanațiilor de gaze toxice în atmosferă. Această creștere a produselor aromate în benzină ar avea drept urmare creșterea prețului benzinei și limitarea unor resurse naturale care au o importanță mai mare decît materiile prime chimice.

Cercetătorii de la instituția amintită, au constatat că o serie de chelați ai pămînturilor rare sînt compuși antișoc efectivi. S-au remarcat compușii ce conțin ceriu, rezultatele cele mai bune obținîndu-se cu produsul ceriu (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionat)$_4$ prescurtat — Ce(thd)$_4$. Testele făcute cu acesta pe două motoare, unul simulînd motorul avionului în timpul decolării, celălalt un motor convențional au demonstrat performanțe superioare față de tetraetilplumbul.

S-a concluzionat că performanțele Ce(thd)$_4$ se pot ameliora mult dacă se modifică foarte puțin condițiile de funcționare ale motoarelor actuale.

În momentul de față se efectuează încercări pe motoare în exploatarea obișnuită. Deși nu s-au centralizat toate datele, se pare că rezultatele întrec așteptările.

În afară de calitățile sale antișoc s-a constatat că Ce(thd)$_4$ are și o acțiune de reducere a emisiei de gaze toxice. Se pare că aceasta se datorește proprietății de catalizator pe care o are acest compus. Efectul este remarcant în special pentru reducerea emisiei de hidrocarburi.

3. *Neeconomicitatea desalinizării apei de mare pentru obținerea de apă potabilă este o problemă tehnică dificilă. Acest lucru nu a împiedicat însă construirea unor asemenea instalații.*

În cursul anului 1969 Departamentul pentru probleme economice și sociale de pe lîngă ONU, a întocmit un studiu privind instalațiile de desalinizare din lume, completat în anul acesta cu ultimele date.

Din acest studiu rezultă că în ultimii ani au apărut foarte repede în regiunile aride ale globului, instalații mari de desalinizare, cu toate că prețul de cost al apei potabile astfel obținută se menține la un nivel ridicat. De asemenea se constată că nu s-a înregistrat nici o îmbunătățire substanțială în tehnologia sau în rentabilitatea acestor instalații.

Excluzînd uzinele cu o capacitate mai mică de 3780 l/zi, în lume există 94 asemenea instalații repartizate în 22 țări, avînd o capacitate totală de 232 000 m^3/zi.

Apa cea mai ieftină se produce în cele două uzine existente în Arabia Saudită, la un preț de 53 cenți/3780 l, combustibilul reprezentînd numai 8 cenți/3780 l. Pentru marea majoritate a instalațiilor, după datele cuprinse în studiu, prețul de cost al apei este de 1 dolar/3780 l. Astfel 50% din totalul de apă produs costă mai puțin de 1 dolar/3780 l și circa 80% mai puțin de 2 dolari/3780 l.

Din același studiu se mai desprind și alte concluzii, și anume :

— din 94 de uzine, 55 aplică distilarea în mai multe trepte. Deși aplicat numai în 60% din numărul total de instalații, acest procedeu furnizează 88% din producția totală ;

— distilarea cu efect multiplu este utilizată în 17 fabrici care produc numai 1/10 din capacitatea realizată după metoda distilării în mai multe trepte ;

— distilarea cu comprimarea vaporilor este folosită în 7 unități dar nu reprezintă decît 1% din producția totală ;

— numai o singură fabrică aplică osmoza inversă ;

— electrodializa, pe de altă parte este utilizată în 14 instalații mici ;

— nici o instalație nu aplică înghețarea ;

— mai mult de 75% din uzinele de distilare termică, combină producția de apă cu cea de curent electric.

4. *Deșeurile lichide de la diferite sinteze organice sînt greu de prelucrat pentru a recupera o serie de substanțe chimice, datorită conținutului foarte variabil de produse organice prezente în mod obișnuit în asemenea reziduuri.*

Aceste lichide nu pot fi evacuate direct în apele de suprafață din cauză că substanțele prezente pot avea caracter acid, toxic sau necesită o cantitate mare de oxigen chimic (COD).

O metodă de rezolvare a acestei probleme ar fi arderea soluțiilor pentru a distruge toate substanțele organice conținute, după care produsele anorganice prezente pot fi recuperate mult mai ușor. În acest sens sînt reprezentative soluțiile reziduale de

a sinteza caprolactamei sau a acrilonitrilului, care conțin cantități apreciabile de sulfat de amoniu. Datorită cerinței pe piața mondială din ce în ce mai mici din acest produs, au fost elaborate, pe de o parte o serie de metode de fabricație a substanțelor amintite din care să rezulte cantități mult reduse de sulfat de amoniu, pe de altă parte — de recuperarea sulfului din aceste reziduuri, sub formă de bioxid de sulf și dacă este necesar să fie transformat în acid sulfuric.

Societatea japoneză Nittetu Chem. Eng. a elaborat și dezvoltat un sistem compact și eficient de ardere a soluțiilor reziduale de diverse proveniențe aplicat într-o serie de fabrici inclusiv cele de fabricare a caprolactamei.

Cheia procesului o constituie construcția specială a incineratorului în care gazele de ardere trec în curent descendent printr-un arzător vertical placat cu cărămizi refractare, montat în partea de sus a acestuia.

Arzătorul, cunoscut sub numele de Thermal Vortex Burner, inițial pus la punct în S.U.A., este astfel proiectat și construit încît asigură gazelor de ardere o mișcare în spirală, avînd ca efect un randament termic ridicat. Cu mici modificări aduse arzătorului, este posibilă utilizarea oricărui combustibil.

Soluția reziduală este pulverizată cu ajutorul unor duze speciale în flacăra arzătorului, care atinge temperatura de 950°C și cade la baza incineratorului în timp de 1 secundă.

Substanțele organice sînt descompuse în întregime, iar sărurile de sodiu sînt convertite în carbonat.

Curentul de gaze împreună cu solidele anorganice antrenate părăsesc incineratorul pe la partea de jos și apoi sînt barbotate în apă într-un rezervor care asigură închiderea hidraulică a acestuia.

La contactul cu apa, temperatura gazelor este redusă instantaneu la circa 90°C, iar substanțele solide anorganice sînt solubilizate, rezultînd o soluție de circa 15% și care ar necesita oxigen chimic (COD) 10 p.p.m. sau mai puțin.

Din rezervorul hidraulic, gazele trec într-un vas pentru reținerea picăturilor și apoi într-un scruber Venturi.

În acest incinerator pot fi prelucrate soluții ce conțin minimum 10% substanțe organice, dar este de dorit ca acestea să ajungă la 30% sau mai mult. În acest caz cantitatea suplimentară de combustibil este mult mai mică.

Concentrarea prealabilă a soluției reziduale se poate realiza, printr-un schimb caloric, pe seama căldurii gazelor de ardere care părăsesc rezervorul hidraulic. Pentru o instalație care prelucrează în acest mod 2—3 m^3/h soluție reziduală, valoarea investiției este de circa 150 000 lire sterline, mult mai mică decît în cazul tratării biologice a acestor efluenți.

Sînt în funcțiune instalații de 0,5—60 m.m.Kcal/h.

5. *Pentru anii imediat următori aprovizionarea mondială cu îngrășăminte va fi încă problematică și prețurile vor fi ridicate, cu toate că la finele anului 1970 situația se ameliorase oarecum o dată cu darea în fabricație a noi capacități. Producția de îngrășăminte va crește față de 1970 cu 6%, iar consumul ar putea ajunge în 1980 la 114 mil. t/an adică cu 47% peste nivelul anului 1973, așa cum rezultă din următoarea tabelă :*

Mil. t $N + P_2O_5 + K_2O$	1972	1980	Creștere anuală, %
America de Nord	16,5	24,3	5,0
Europa de Vest	17,5	22,6	3,3
Europa de Est *	18,9	32,0	6,8
Asia **	5,4	10,8	9,1
Cealaltă parte din Asia	4,9	9,1	8,0
America Latină	3,2	7,2	10,7
Africa ***	1,3	2,2	6,8
Alții ****	4,3	5,5	3,1
Total mondial:	72,3	113,7	5,8%

* inclusiv URSS.
** fără Japonia și Israel.
*** fără Republica Sud Africană.
**** inclusiv Japonia, Republica Sud-Africană și Oceania.

Aproximativ jumătate din consumul anului 1980 o reprezintă îngrășămintele cu azot, 27% îngrășămintele cu fosfor și 22% îngrășămintele cu potasiu. Cele mai mari creșteri vor fi în U.R.S.S., Europa și America de Nord, dar cele mai mari creșteri procentuale se vor înregistra în țările în curs de dezvoltare (circa 10%).

Studiul efectuat de T V A a ajuns la următoarele concluzii :

— zonele mari producătoare de îngrășăminte au pus recent în funcțiune puține capacități de producție de îngrășăminte cu azot sau cu fosfor, dar cererea a crescut lăsînd disponibile cantități mici la export ;

— criza de energie, precum și normele severe privind protecția mediului, au afectat ritmul de producție ;

— folosirea ureei și a altor produse cu azot în hrana animalelor, a redus din disponibilul pentru aprovizionarea fabricilor, mai ales în America de Nord ;

— capacitățile de producție din țările în curs de dezvoltare au intrat în funcțiune la termenele stabilite.

T V A afirmă că în 1972 s-au produs în lume circa 58 mil. t amoniac iar în 1978 se vor realiza 78 mil. t, bineînțeles dacă obiectivele planificate vor intra la timp în funcțiune. Din această cantitate mai mult de 25% se va fabrica în țările în curs de dezvoltare ; 10 mil. t vor fi fabricate în Asia în special ca uree.

Producția mondială de îngrășăminte cu potasiu va crește modest în 1978, respectiv la 26 mil. t K_2O comparativ cu 24,5 mil. t în prezent. Singurele creșteri considerabile vor fi în Europa răsăriteană — inclusiv U.R.S.S.—prin darea în folosință a noi capacități. Astfel această zonă va deveni cel mai mare producător de K_2O urmată de S.U.A și apoi de Europa occidentală.

În ceea ce privește producția de îngrășăminte cu fosfor aceasta e strîns legată de dezvoltarea fabricației acidului fosforic. În mare circa 80% din producția de aceste îngrășăminte, folosesc acidul fosforic ca produs intermediar. Dacă vor intra în funcțiune, conform graficului, capacitățile planificate, în 1978 se vor produce mai mult de 27,5 mil. t P_2O_5 din care 33% în America de Nord, 21% în Europa de Est inclusiv U.R.S.S. și 19% în Europa de Vest.

6. *Uzina de produse chimice de la Roche à Sissein — Elveția, specializată în producția industrială a vitaminelor, va fi dotată cu o stație de epurare a apelor reziduale, probabil cea mai modernă din lume.*

Față de stațiile clasice, aceasta prezintă următoarele noutăți :

— toate bazinele sînt suspendate, ceea ce permite controlul permanent al acestora eliminîndu-se astfel orice risc de poluare a apei freatice ;

— cu excepția ultimului bazin, care este în aer liber, întreaga instalație este pusă sub ventilație, gazele degajate în timpul tratării acestor ape fiind epurate cu cărbune activ ;

— toate conductele prin care circulă apele uzate sînt montate în canale etanș. Costul instalației se ridică la 25 mil. franci elvețieni, intrarea în funcțiune urmînd a avea loc în vara anului 1976. Ea va contribui la diminuarea poluării Rinului.

★

O societate chimică elvețiană a pus la punct o baterie chimică, destinată stimulatoarelor cardiace, care are o durată de folosire egală cu a bateriilor nucleare. Experimentările în laborator, au demonstrat că noua baterie chimică — pe bază de sodiu și brom — poate fi utilizată circa 10 ani. Inventatorii afirmă că prețul acesteia este o mică fracțiune din prețul stimulatoarelor nucleare.

Mult mai mică și mai ușoară decît celulele chimice obișnuite cu mercur și zinc, noua baterie dezvoltă un potențial de trei ori mai mare și anume 3,6 volți. Durata sa mare se datorează faptului că cei doi electrozi — catodul de brom și anodul de sodiu — sînt separați printr-un material ceramic pe bază de aluminiu, care îndeplinește rolul apei acidulate de la acumulatoare.

★

Societatea americană TVA a început, în cadrul Centrului național de dezvoltare a îngrășămintelor de la Muscle-Shoals, Alabama, producția industrială

a două noi tipuri de îngrășăminte. Aceste produse sînt: ureofosfații de amoniu (UAP) și ureea granulată. Primul se realizează granulînd — într-un granulator cu dublu șnec („blunger") — o soluție de uree 98% cu o topitură de polifosfat de amoniu obținută prin amonizarea acidului fosforic pe cale umedă într-un reactor tip tub în tub (pipe reactor). Îngrășămîntul rezultat de tipul 28—28—0 prezintă proprietăți fizice foarte bune și poate constitui un material de bază în obținerea îngrășămintelor mixte amestecate în grămadă („bulk-blending"). TVA apreciază că ureofosfații de amoniu (UAP) vor fi în viitor îngrășămintele cele mai importante.

Cel de al doilea produs — ureea granulată — se obține în procedeul industrial TVA prin stropirea topiturii de uree pe un pat de material recirculat utilizînd granulatorul taler. Un avantaj important al ureei astfel granulate este acela că rezistența la sfărîmare este de două ori mai mare decît a ureei perlate, lucru foarte important atunci cînd aceasta este utilizată la obținerea îngrășămintelor amestecate în grămadă. Acest procedeu rezolvă problemele de poluare legate de perlarea în turnuri a ureei.

Este pentru prima dată cînd se produce uree granulată în S.U.A.

★

Institutul de cercetare și dezvoltare chimică din Harkov în colaborare cu Institutul de aluminiu-magneziu din Leningrad, au dezvoltat un procedeu pentru utilizarea integrală a tuturor substanțelor prezente în soluția reziduală — deșeu de la fabricarea sodei calcinate, evaluată la circa 8 m^3 pentru fiecare tonă de carbonat de sodiu.

Acesta este aplicat la scară industrială la Combinatul de alumină de la Achinsk unde se produce sodă și carbonat de potasiu de calitate superioară pentru industria sticlei, alături de materiile prime pentru topirea aluminiului.

★

Fisons Agrochemical Division a pus la punct fabricarea unui ierbicid complet nou, pentru combaterea buruienilor din cultura sfeclei de zahăr.

Produsul comercializat sub denumirea de Nortron se prezintă sub formă de concentrat lichid 30%. Utilizarea sa a fost introdusă în Anglia, Danemarca, Grecia și Austria.

★

A fost pus la punct, de către Societatea americană Gulf Research and Develop, un procedeu nou de recuperare pe cale umedă a uraniului din acidul fosforic. La Pierce-Florida este în funcțiune o instalație pilot portabilă cu caracter demonstrativ care a costat 500 mii dolari.

În momentul de față noua tehnologie s-a dovedit a fi economică pentru a extrage uraniu din roca fosfatică după ce aceasta a fost prelucrată la acid fosforic, fără modificări ale procedeului umed. Pe baza rezultatelor obținute pînă la sfîrșitul anului 1974 se va proiecta o instalație industrială.

★

Societatea Degussa a dezvoltat un procedeu de detoxificare a apelor reziduale ce conțin substanțe oxidabile ca: compuși sulfuroși și cianici, fenoli mono- și polivalenți și diverse hidrocarburi, utilizînd în acest scop cloruri alcalini în mediu acid. Se preferă cloratul de sodiu de calitate comercială. După tratarea respectivă apele reziduale, precum și gazele dezvoltate pot fi evacuate direct.

Doza de clorat depinde de cantitatea și gradul de oxidare al substanțelor respective. Pentru corectarea pH-ului se utilizează HCl sau H_2SO_4. Procedeul se poate realiza continuu sau discontinuu, în funcție de necesități.

★

La New Orleans va intra în funcțiune în iunie 1976 o instalație de tratare a apelor menajere, care aplică sistemul Air Product Oases, pe bază de oxigen foarte pur. Aceasta va avea o capacitate zilnică de circa 480.000 m^3 și va fi dotată cu două generatoare criogenice de oxigen fiecare avînd o capacitate de 70 t/zi.

★

Prima aplicare industrială a procedeului Transcat, pus la punct cu 3 ani în urmă de societatea Lummus, privind fabricarea produselor clorurate, ca, de exemplu, clorura de vinil, va avea loc în Japonia la Naoetsu într-o instalație de 30 000 t/an. Darea în funcțiune va avea loc în 1975, primul produs fabricat fiind clorura de metil.

★

Cercetătorii de la Universitatea din Virginia studiază tratarea arterosclerozei prin mărirea difuziunei de oxigen prin pereții arteriali.

Observînd că, colesterolul apare pe pereții arteriali în condiții de oxigenare slabă, aceștia au folosit ecuații inginerești de difuzie, pentru a calcula tipul de moleculă necesar măririi difuziei oxigenului.

S-a ales, pentru acest scop corcetina, un derivat al carotenoidului obținut din șafran. Doze de corcetină măresc difuzia oxigenului la iepuri cu 80% scăzînd colesterolul cu 2%.

★

Într-un studiu întocmit de cercetătorii de la Upjohn and Karolinska Instituet din Stockholm, se afirmă că prostaglandina cauzează scădereaacidului gastric în corpul uman. S-a constatat că la doze aproximativ egale, fiecare din cei doi analogi sintetici ai PGE_2 testați au inhibat secreția de suc gastric cu 80% și au menținut pH-ul stomacului neutru timp de 3 h. Studiul confirmă presupunerile anterioare că prostaglandina poate fi folosită în tratarea ulcerului gastric.

★

Compușii organometalici de tip sandwich pot fi fabricați pe o cale nouă pusă la punct în cadrul England Oxford University. Procedeul folosește, pentru a vaporiza în vacuum metale ca titanul și molibdenul, un jet de fascicole de electroni. Atomii sînt condensați cu liganzi organici ca, de exemplu, benzen, la temperatura azotului lichid. Metoda este convenabilă pentru a obține compuși ca bisbenzentitan, cu un randament de peste 40%.

★

Anhidrida maleică este recuperabilă din reziduurile rezultate la obținerea acidului ftalic, după o metodă pusă la punct de societatea belgiană UCB. După separarea acidului ftalic, efluenții lichizi, care conțin o varietate de produse secundare sînt concentrați și deshidratați termic. Apoi anhidrida maleică este recuperată prin distilare cu un randament de 95%. După acest procedeu, se pot recupera anual 4500 t anhidridă maleică de la o instalație care produce 80 000 t/an.

★

Depunerile de vapori de carbură de titan a deschis calea spre utilizări speciale foarte ieftine. După procedeul pus la punct de cercetătorii de la Universitatea din California, titanul metal este vaporizat în vacuum unde reacționează cu o hidrocarbură pentru a da carbura de titan. Aceasta poate fi condensată ca pudră sau pe un suport oarecare sub forma unui strat foarte dur. Singura substanță cunoscută, mai dură decît carbura de titan, este diamantul.

Se afirmă că prețul de cost al acesteia este de 1/100—1/1000 din cel al diamantului sintetic obținut la scară industrială.

★

Producția de proteine pentru consumul uman va fi dezvoltată de către Standard Oil utilizînd ca materie primă etanolul de sinteză — (derivat din petrol). În momentul de față se fac cercetări pe o instalație pilot construită în cadrul Centrului de cercetări al firmei de la Naperville.

În anul viitor este planificat să intre în funcțiune la Hutchinson Minnesota o instalație industrială de circa 4 500 t/an. Proteinele astfel obținute ar mări mult cantitățile de hrană ale lumii, iar producția ar avea o influență relativ mică asupra aprovizionării cu petrol.

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Printre noile tehnologii publicate în semestrul II — 1973 și semestrul I — 1974 sînt de semnalat următoarele:

În industria anorganică:

— Un procedeu pentru obținerea aluminei din alte materii prime decît bauxita. Procedeul a fost elaborat în fază de laborator de grupul francez Pechiney-Ugine Kuhlman și folosește ca materii prime: argila, caolinul, reziduurile de la spălarea cărbunilor sau alte produse minerale conținînd Al_2O_3. În prezent, în Franța este pusă în funcțiune o instalație pilot și se proiectează o instalație semiindustrială ce va fi amplasată în sudul țării.

— Un procedeu pentru reducerea bioxidului de sulf rezidual provenit din cocserii cu ajutorul gudroanelor, pus la punct de grupul de cercetări al Companiei Babcock Wilcox, S.U.A. Procedeul constă din oxidarea într-un reactor în pat fix sau în pat fluidizat a gudronului la oxid de carbon cu ajutorul aerului, urmat de reducerea bioxidului de sulf la sulf elementar cu ajutorul oxidului de carbon care se oxidează la bioxid de carbon.

— Un procedeu de purificare a gazului de sinteză pus la punct de către BASF — R. F. Germania. Ca materie primă se folosește un amestec de hidrogen, oxid de carbon și metan. Oxidul de carbon pur este extras în acest procedeu prin separare criogenică, iar hidrogenul prin adsorbție. Prima instalație industrială folosind acest procedeu va fi pusă în funcțiune în cursul acestui an de către grupul Linde.

— Un procedeu de reformare cu aburi cu ajutorul unor reformere modulate, pus la punct de firma Davy-Power Gas. Procedeul constă în folosirea unor reformere tipizate avînd o cutie radiantă de formă cubică care asigură o pierdere minimă de căldură capacitatea de producție a reformerului fiind realizată prin însumarea mai multor module. Compania Celanese Chemicals, S.U.A., a construit pe acest sistem unul din cele mai mari reformere din lume, ce cuprinde 600 conducte de reformare repartizate în 10 module. În prezent se proiectează reformere de 2000 conducte repartizate în 24 module.

— Un procedeu de purificare a acidului fosforic obținut pe cale umedă prin extracția cu solvenți. Procedeul a fost pus la punct de grupul Albright — Wilson și va fi folosit într-o instalație cu o capacitate de producție de 40 000 t/an P_2O_5 purificat.

— Un procedeu de valorificare a bioxidului de sulf din gaze reziduale pus la punct de compania Stauffer Chemical-S.U.A. Acest procedeu constă din absorbția bioxidului de sulf selectiv într-o soluție a unei sări anorganice urmate de desorbție. Gazele reziduale evacuate din instalație conțin sub 50 părți la milion bioxid de sulf.

— Un procedeu de demineralizare a apei de mare pus la punct de compania japoneză Ashahi Chemical Industry care constă din folosirea unor membrane schimbătoare de ioni, încărcate electric. Prin trecerea apei prin aceste membrane conținutul în săruri se reduce de la 35 000 p.p.m. la 500 p.p.m. Pentru experimentarea acestui procedeu s-a construit un pilot cu o capacitate de 120 m^3/zi pe insula Noshima.

— Un procedeu pentru obținerea zirconiului în proces continuu cu ajutorul plasmei pus la punct de compania Humphrey Corp. S.U.A., care permite realizarea unui produs de calitate constantă, fără subproduse și fără bioxid de siliciu care să polueze atmosfera. Procedeul este aplicat într-o instalație industrială cu o capacitate de producție de 40 t/an.

— Un procedeu hidrometalurgic pentru recuperarea cuprului de mare puritate din sulfuri concentrate, pus la punct de grupul Comi.co Ltd., cu asistența guvernului canadian. În acest procedeu, sulful este recuperat sub formă elementară, iar celelalte metale (aurul, argintul, zincul și molibdenul) sînt de asemenea recuperate. Fierul este transformat într-un compus stabil insolubil, iar riscurile de poluare cu bioxid de sulf sau acid sulfuric sînt inexistente. Procedeul este în curs de experimentare într-o instalație-pilot.

— Un procedeu de concentrare a minereurilor de mangan pus la punct de concernul vest german Bayer. Metalele care se găsesc în amestec sînt separate din soluție acidă cu ajutorul unor rășini schimbătoare de ioni. După eluare, recuperarea zincului din soluția de săruri se face cu ajutorul unui solvent organic. Cobaltul este extras cu ajutorul unor amine alifatice, iar nichelul este recuperat prin procedee convenționale de precipitare sau prin electroliză.

În industria chimică organică și industria petrochimică:

— Un procedeu de extracție a hidrocarburilor aromatice cu ajutorul tetraetilenglicolului pus la punct de Union Carbide -SUA. Folosirea acestui solvent asigură o selectivitate superioară și randamente de extracție mai mari.

— Un procedeu de fabricare a bromstirenului pus la punct de Institutul Weizmann-Israel care constă din amestecarea stirenului cu acid bromhidric într-un reactor fotochimic cu formare de beta-brometil-benzen cu un randament de 100%. Prin bromurare în continuare se obține brom-brometilbenzen care prin piroliză duce la formarea de bromstiren.

— Un procedeu pentru obținerea clormetanilor prin oxiclorurarea etanului pus la punct de Shinetsu Chemical Industry, Japonia. Procedeul nu duce la formarea de acid clorhidric ca subprodus și nici la formarea de produse reziduale.

— Un procedeu pentru obținerea etilenei prin piroliza țiteiului pus la punct de Compania Kurecha-Japonia. Procedeul se află în curs de experimentare într-un pilot de către societatea Union Carbide-S.U.A.

— Un procedeu pentru fabricarea l-lisinei pus la punct de compania olandeză D.S.M. Procedeul constă din condensarea acrilonitrilului cu acetaldehida cu formarea de alfa — cianobutiraldehidă. În prezența amoniacului, a bioxidului de carbon și a acidului cianhidric, acesta este transformată în 5,3-cianopropilhidantonină care prin hidrogenare trece în 5,4-aminobutilhidantoină. Prin hidroliză acest produs se transformă în lisină racemică care este transformată în l-lisină printr-un proces catalitic.

— Un procedeu de obținere a proteinelor prin biosinteză, folosind ca materii prime metanolul, pus la punct de concernul britanic ICI. Procedeul prezintă o serie de avantaje în comparație cu cele ce folosesc ca materie primă motorina sau n-parafinele în sensul că produsele finite nu conțin urme de produse policiclice cancerigene. În comparație cu procedeul care folosește metanul ca materie primă, procedeul ICI pe bază de metanol, necesită mai puțin oxigen. Investiția specifică este mai redusă. ICI deține o instalație cu o capacitate de producție de 1000 t/an și intenționează să construiască o instalație cu o capacitate de producție de 100 000 t/an. În paralel concernul Japonez Mitsubishi construiește pe baza acestui procedeu o instalație semiindustrială.

— Un procedeu continuu de obținere a tetrahidronaftalinei prin hidrogenarea selectivă a naftalinei pus la punct de Institutul francez de petrol. Noul procedeu permite obținerea produsului cu o puritate ridicată și cu randamente superioare în comparație cu produsele convenționale. Punctul cheie al noului procedeu constă dintr-un proces de cataliză omogenă apt a fi utilizat discontinuu sau continuu. Selectivitatea catalizatorului este de 20 de ori mai mare decît a nichelului Raney.

Chem. Eng. Nr. 14/1974 E. C. N. 642/74

Chimizarea cărbunilor a devenit din nou actuală ca urmare a creşterii rapide a preţului ţiţeiului. Consumul de ţiţei al ţărilor vest europene a atins în anul 1973, 752 mil. de t marcînd o creştere de 3% în comparaţie cu anul 1972, iar în S.U.A. 776,2 mil. t, marcînd o creştere de 7,3%. În ţările vest-europene, dintr-o producţie totală de 51 mil. t benzină, 46 mil. t au fost folosite în scopuri petrochimice, iar în S.U.A. din 17,5 mil. t benzină, 10 mil. t au fost destinate obţinerii de produse chimice. În tabela următoare se indică în procente consumul de produse petroliere destinate petrochimiei din consumul total al anului 1972.

	Europa de vest	S.U.A.
Petrol	15,1	39
Produse petroliere nerafinate	6,6	1
Lampant, motorină	35	27
Uleiuri	33,4	17
Alte produse	9,9	16

Industria petrochimică se caracterizează în principal prin producţia de olefine (etilenă şi propilenă) şi prin aceea de aromatice (benzen, toluen, xileni). Consumul total al acestor produse în anul 1971, în trei regiuni principale ale lumii, Europa de vest, S.U.A. şi Japonia, a fost următorul în mil. t:

	Europa de vset	SUA	Japonia	Total
Etilenă	6,2	8,2	3,6	18,0
Propilenă	3,3	3,8	2,0	9,1
Benzen	3,15	3,45	1,6	8,2
Toluen, xilen	1,75	2,2	1,15	5,1

Producţia ţărilor capitaliste de produse chimice organice a crescut în perioada 1950—1970, după cum urmează:

	1950	1960	1970
Total mil. t.	7,5	20,5	67,5
din care:			
din ţiţei şi gaze naturale %	44	64	90

Conform unor estimări recente consumul mondial de ţiţei şi gaze naturale exprimate în mil. t din ţiţei brut echivalent, urmează să crească de la 2 600 în anul 1970 la 4 400 în anul 1980, respectiv la 6 000 în anul 1990. În aceste ipoteze, la nivelul anului 1980, consumul S.U.A. va atinge 1440 mil. t din care 70 mil. t vor fi destinate industriei petrochimice, cel al ţărilor vest-europene va atinge 920 mil. t din care 8,6% în scopuri petrochimice, al Japoniei 480 mil. t din care 10,4% în scopuri petrochimice, iar cel al restului lumii 1500 mil. t din care 3,2% în scopuri petrochimice. Conform aceloraşi estimări, la nivelul anului 1990, consumul SUA va atinge 1600 mil. t din care 7,5% vor fi destinate petrochimiei, cel al ţărilor vest-europene 1350 mil. t din care 11,5% în scopuri petrochimice, cel al Japoniei 900 mil. t din care 11,6% în scopuri petrochimice, iar al restului lumii 2150 mil. t din care 5,2% în scopuri petrochimice.

Creşterea rapidă la sfîrşitul anului trecut şi în primul trimestru al acestui an a preţului ţiţeiului a actualizat problema utilizării cărbunelui ca bază de materii prime pentru industria chimică.

Problema chimizării cărbunelui prin alte procedee decît cocseria, de unde hidrocarburile aromatice rezultau ca subproduse, nu este nouă, Încă din anul 1935 o serie de ţări ca Franţa, Germania şi Japonia deţineau instalaţii pentru obţinerea de hidrocarburi prin procedeul Fischer-Tropsch în care cărbunele era gazeificat cu oxigen sub presiune. Perfecţionările aduse după cel de al doilea război mondial acestui procedeu au permis prin ridicarea presiunii în reactorul de gazeficare la 20—30 at şi prin introducerea unor procese catalitice în sistem să se obţină o eficienţă economică sporită, mărindu-se randamentele termice ale instalaţiilor de circa cinci ori. Completarea procedeului Fischer-Tropsch cu procedeul Rectisol pus la punct de grupul Lurgi cu privire la purificarea gazelor au permis obţinerea din cărbuni a unui amestec de oxid de carbon şi hidrogen lipsit de hidrogen sulfurat, bioxid de carbon, amoniac şi compuşi organici ai sulfului. Cea mai mare instalaţie, folosind acest procedeu pentru obţinerea unui ţiţei sintetic, a fost pusă în funcţiune la Sasolburg în Africa de Sud. Gazul sintetic brut este obţinut în gazeificatoare sub presiune Lurgi folosind aburi şi oxigen. Acesta alimentează două instalaţii una folosind procedeul Ruhrchemie Lurgi (Arge) şi alta procedeul Synthol. Prin procedeul Synthol rezultă următoarele fracţii: propan-butan 3%, lampant 65%, uleiuri uşoare 8,1%, uleiuri grele 5% precum şi 9% un amestec alcătuit din: metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, acetilenă şi metiletilcetonă. Randamentul global al procedeului este de 40%, iar prin conversie se obţin 170 g, amestec de hidrocarburi/m^3 de amestec de oxid de carbon şi hidrogen. Aceasta înseamnă că din fiecare 5 tone cărbuni se obţine o tonă de produse chimice. Tehnologiile actuale de piroliză permit obţinerea etilenei din hidrocarburile obţinute din cărbuni cu un randament de 25%, fapt ce duce la concluzia că, pentru o tonă de etilenă sînt necesare 10 tone de cărbune, situaţie total neavantajoasă din punct de vedere economic.

Marele avantaj al procedeului Fischer-Tropsch este capacitatea lui de a produce un ţiţei sintetic ai cărui componenţi pot fi oligomerizaţi sau transformaţi prin reacţii catalitice cu ajutorul oxidului de carbon şi a hidrogenului în aldehide şi în continuare în oxoalcooli corespunzători cu lanţuri de atomi de carbon intre C_4 şi C_{20}. Aldehidele pot fi convertite în acizi graşi, eteri sau amine. Olefinele cu punct de fierbere coborît pot fi transformate în alcooli secundari, în timp ce olefinele din fracţiunea C_6 şi superioare pot fi folosite ca materii prime pentru detergenţi prin reacţii de alchilare şi sulfurare. Procedeul permite şi obţinerea unor gudroane valoroase. Pentru o tonă de gudroane sînt necesare 8—10 t de cărbune. Acestea pot folosi şi extracţia aromaticelor. Fracţiunea ce distila între 35 şi 200°C conţine în proporţie de 60—80% alfa olefine utilizabile.

Alte două produse chimice principale pot fi obţinute din cărbuni. Este vorba de amoniac şi de metanol. La fabricarea metanolului, gazul de sinteză brut rezultat din gazeificarea cărbunilor este purificat prin procedeul Rectisol prin spălare cu metanol la presiuni ridicate şi la temperaturi variind între —30 şi 80°C. Metanul, care se află în proporţie de 10—15% în volume, şi bioxidul de carbon, sînt astfel separate. În aceste condiţii gazul de sinteză conţine între 20 şi 30% volum oxid de carbon şi restul hidrogen. Acesta este transformat în metanol printr-un procedeu ce foloseşte o presiune joasă (circa 50 at.) şi temperaturi între 230 şi 250°C. Dacă gazul de sinteză este introdus la presiunea de 25 at. prin comprimarea la presiunea de lucru, se recuperează aburi de înaltă presiune.

La fabricarea amoniacului se utilizează de asemenea gaz de sinteză. Consumul de energie, exprimat în kcal/t NH_3 în funcţie de materia primă folosită la fabricarea amoniacului, este următorul:

gaze naturale	$8{,}3 \times 10^6$
benzine	$8{,}5 \times 10^6$
cărbuni	$11{,}1 \times 10^6$

Investiţia specifică în cazul fabricării amoniacului din cărbuni creşte, de asemenea, cu circa 80% în comparaţie cu fabricarea amoniacului din gaze naturale.

În condiţiile preţurilor actuale ale gazelor naturale, fracţiunilor petroliere şi a cărbunilor pe piaţa vest-europeană, costul tonei de amoniac din cărbune, este în medie cu 20% mai mare decît a celui produs din gaze naturale sau din fracţiuni uşoare petroliere. Într-o situaţie similară se află metanolul. Astfel, preţul de cost al metanolului pe gaze naturale în R. F. Germania, la o instalaţie cu o capacitate de producţie de 1000 t/zi revine la 150 mărci/t. în timp ce costul unei tone de cărbuni variind între 150 şi 200 mărci, iar consumul de cărbune fiind de 3 t de metanol, costul materiilor prime depăşeşte cu mult costul total al metanolului obţinut din gaze naturale.

În aceste condiţii desigur că fabricarea metanolului din cărbuni nu este rentabilă.

O altă cale care ar putea redeveni actuală în carbochimie, este cea a acetilenei. Într-o serie de domenii şi în principal în fabricarea clorurii de vinil, acetilena a fost înlocuită cu etilenă din petrol datorită avantajelor de ordin economic pe care aceasta din urmă le-a prezentat. Acum însă este posibilă o revenire la acetilena obţinută din fracţiunile uşoare realizate din ţiţeiul sintetic. În general, specialiştii văd posibile noi căi de chimizare a cărbunilor ca urmare a conjuncturii create pe piaţa hidrocarburilor. Un exemplu frecvent citat în revistele de specialitate din ultimul timp este cel al ciclohexanului, care este materia primă de bază pentru fibrele poliamidice. Acesta se obţine fie direct din produse petroliere, fie din benzen prin hidrogenare. În cazul în care preţul ciclohexanului provenit direct sau indirect din produse petroliere, va deveni prohibitiv, este posibilă fabricarea lui din butadiena obţinută la rîndul ei din acetilenă din cărbune.

În prezent, pe piaţa vest-germană, considerînd că amortizarea unei instalaţii de acetilenă trebuie realizată în patru ani, preţul de cost al tonei de acetilenă din gaze naturale sau, respectiv, din fracţiuni petroliere este de 70% şi respectiv 80% din preţul de cost al tonei de acetilenă obţinută din cărbune. Întrucît preţul de cost al etilenei în condiţiile actuale este de 50% din cel al acetilenei, o revenire la acetilena din cărbune nu este posibilă decît dacă preţul de cost al etilenei din produse petroliere, creşte cu 60%. În SUA, pe preţurile actuale ale acestei pieţe, costul unei tone de ţiţei sintetic brut variază între 8—10 dolari/barilă pe baza unor date obţinute dintr-o instalaţie-pilot.

Hidrogenarea directă a cărbunilor la temperaturi înalte în prezenţa unui catalizator, permite obţinerea a 3—4 barile de hidrocarburi lichide pe tona de cărbune în timp ce procedeul de hidrogenare indirectă care trece prin gazeificare, produc numai 2—3 barile de hidrocarburi lichide pe tona de cărbune.

Obţinerea de gaze combustibile din cărbune este de asemenea o cale ce prezintă interes pentru multe ramuri consumatoare de energie. Dintre ţările cele mai interesate în această problemă S.U.A. se află pe primul loc datorită penuriei de combustibil. În Anglia, activitatea de cercetare pe linia carbochimiei a fost simţitor extinsă în ultimul timp. De altfel, o serie de companii petroliere mari, ca British Petroleum şi Schell, şi-au orientat activitatea pe linia valorificării cărbunelui. Conform unor previziuni de perspectivă, preţul kcal din cărbune va fi în anul 1985 sub cel al kcal/ din ţiţei sau gaze naturale, în timp ce în prezent situaţia este inversă.

Chem. Age nr. 2864/1974
Chem. Eng. r.r. 11/1974

Industria chimică cehoslovacă contribuie cu 8% în producţia globală a acestei ţări deşi majoritatea materiilor prime folosite provin din import. Ca materii prime proprii se pot menţiona circa 200 000 t/an ţiţei cu tendinţa de creştere la 300 000 t/an în 1980 şi circa un milion de metri cubi de gaze naturale. Importul de ţiţei din Uniunea Sovietică este de circa 14 000 000 t în anul 1974. În anul 1975 se prevede importul a încă 1,5—2 mil. t din Orientul Mijlociu, pe măsura creşterii capacităţii de prelucrare a rafinăriilor la 17—18 mil. t anual. Pînă la sfîrşitul acestui deceniu se prevede construirea a trei rafinării, fiecare cu o capacitate de prelucrare de 3 mil. t/anual, aşa încît, la sfîrşitul acestei perioade, capacitatea rafinăriilor cehoslovace va atinge 23—24 mil.tone. În ceea ce priveşte gazele naturale, acestea sînt de asemenea importate din U.R.S.S. la un nivel ce va atinge în anul 1975 trei miliarde metri cubi. Din cele trei rafinării, una este în curs de construcţie, iar celelalte două se vor construi după anul 1975. În ceea ce priveşte importul de ţiţei din Orientul Mijlociu, acesta va fi transportat de la Marea Adriatică printr-o conductă care va fi capabilă să transporte 24 mil. tone ţiţei anual pentru Jugoslavia şi cîte 5 mil. tone anual pentru Ungaria şi Cehoslovacia.

La nivelul anului 1975, produsele petrochimice vor consuma 10% din consumul total de ţiţei al Cehoslovaciei.

Industria chimică, pe ansamblu, se prevede a se dezvolta în Cehoslovacia în cadrul actualului plan cincinal cu 55—60% faţă de 35% cît reprezintă indicele de creştere al producţiei întregii industrii. Cei mai mari indici de creştere ai producţiei se vor realiza în Slovacia unde se prevede ca industria chimică să crească în actualul cincinal cu 73% faţă de anul 1970. Această creştere este determinată în principal de noile instalaţii de piroliză construite în ultimii ani. Astfel, la Combinatul Slovnaft în cursul actualului plan cincinal se pun în funcţiune instalaţii cu capacitate de 30 000 t/an propilenă şi 160 000 t/an aromatice, 200 000 t/an etilenă, 40 000 t/an etilenoxid şi 40 000 t/an polipropilenă de joasă densitate. Producţia de materiale plastice a Cehoslovaciei va spori în cursul actualului cincinal de la 241 000 t în anul 1970, la 570 000 t, în anul 1975. În cadrul acestor dezvoltări, producţia de PVC va spori de la 41 la 130 mii t., cea de polietilenă de joasă densitate de la 30 la 50 mii t., iar cea de polistiren de la 23 la 50 mii t. În anul 1975, în cadrul acordurilor bilaterale, în R. D. Germană, la Bohlen, se va pune în funcţiune o instalaţie de piroliză care va livra 140 000 t uzinelor chimice Cehoslovace de la Zaluzi şi Spolano. Volumul livrărilor va spori anual, astfel că în anul 1978 vor atinge 170 000 t. Livrările de propilenă care vor atinge 60 000 t/în 1975 vor spori la 90 000 t în anul 1978. De asemenea, R. D. Germană va furniza Cehoslovaciei 30 000 t/an amoniac şi poliuretan. Acesta din urmă va fi livrat în cantităţi mereu crescînde începînd cu 800 t/an în anul 1975 şi atingînd în final 8000 t/an. La Zaluzi se va produce pe baza monomerilor livraţi de R. D. Germană cîte 80 000 t/an polietilenă de înaltă densitate şi polipropilenă, iar la Neratovice 100.000 t/an clorură de vinil monomer. Din producţia rezultată se va exporta în R. D.Germană 20 000 t/an polietilenă de înaltă densitate în anul 1975 cu o creştere de 10 000 t/an începînd din anul următor, 15 000 t/an polipropilenă în anul 1975 şi respectiv 30 000 t/an începînd din 1976, precum şi 50 000 t/an clorură de polivinil. În următorul plan cincinal la Zaluzi se va construi şi o instalaţie de piroliză care va alimenta toate instalaţiile proprii de poliolefine şi va returna începînd din anul 1979 la Bohlen, o cantitate de etilenă similară cu cea primită, pe aceeaşi conductă. În final, complexul petrochimic de la Zaluzi va dispune de o capacitate de producţie de 600 000 t/an etilenă şi propilenă 100.000 t/an benzen, 50 000 t/an alcooli superiori şi 60—80.000 t/an butadienă. Butadiena va fi folosită la fabricarea cauciucului sintetic la uzina de la Kralupy de lîngă Praga.

În ceea ce priveşte producţia de îngrăşăminte chimice, acestea cunosc atît în actualul plan cincinal cît şi în următorul o puternică dezvoltare a capacităţilor de producţie, în special pe linia îngrăşămintelor complexe granulate. La Semtin se construieşte o nouă instalaţie de NPK cu o capacitate de producţie de 66.000 t/an care măreşte capacitatea totală de producţie a acestei platforme la 180.000 t/an. Alte instalaţii de îngrăşăminte în curs de construcţie sînt: la Zaluzi 200 000 t/an uree, la Bratislava 75 000 t/an îngrăşăminte complexe, la Sala 200 000 t/an uree, 30 000 t/an azotat de potasiu, 17 000 t/an îngrăşăminte cu azot. O puternică dinamică de dezvoltare o va cunoaşte în cincinalul următor industria fibrelor sintetice. Astfel, în anul 1980 la Senici instalaţia de fibre poliesterice va dispune de o capacitate de producţie de 45 000 t/an. Producţia de fire şi fibre poliamidice şi de viscoză va cunoaşte de asemenea creşteri importante. Producţia de fibre acrilice va începe după anul 1976 şi capacitatea de producţie va atinge în anul 1980 25 000 t., astfel ca în acest an structura consumului industriei textile cehoslovace să fie de 30% fire naturale şi 70% fire sintetice şi artificiale.

Industria de medicamente va spori pînă în anul 1980 cu 68% faţă de anul 1970.

Dinamica producţiei principalelor produse chimice în perioada 1970—1975 exprimată în mii tone este următoarea:

	1970	1975
îngrăşăminte fosfatice (P_2O_5)	322	388
îngrăşăminte cu azot (N)	296	526
îngrăşăminte potasice (K_2O)	54	162
fibre poliamidice	9,5	15,1
fibre poliesterice	1,0	4,8
viscoză	12,4	13,0
acid sulfuric	1100	1265
sodă calcinată	104	120
sodă caustică	203	318
piele poromerică mil. m^2	2,0	3,5

În actualul plan cincinal, investiţiile acordate industriei chimice cehoslovace vor atinge 37,5 miliarde coroane din care 12,5 miliarde coroane vor fi investite în Slovacia. În perioada

1970—1973 s-au investit 18 miliarde coroane din care peste 6 miliarde coroane s-au investit în industria chimică din Cehoslovacia numai în anul 1973.
Aceste dezvoltări vor permite o reducere a importurilor de produse chimice şi o creştere a ponderii exportului acestei grupe de produse în activitatea de comerţ exterior a Cehoslovaciei.
Tendinţele în domeniul comerţului exterior cu produse chimice de-a lungul actualului deceniu în Cehoslovacia sînt următoarele:

— etilena va fi importată din R. D. Germană pînă în anul 1979 de cînd va începe să fie exportată în R. D. Germană;
— propilena va fi importată din R. D. Germană şi din Polonia;
— frecţiunea C_4 va fi importată din alte surse;
— polietilena de înaltă densitate şi polipropilena vor fi disponibile la export după anul 1976. Polietilena de densitate mică este disponibilă la export în cantităţi mici;
— clorura de polivinil nu va fi importată după anul 1975 cînd se vor crea unele disponibilităţi pentru export;
— acrilonitrilul va continua să fie importat;
— importul de olefine C_8—C_6 va continua;
— benzenul, toluenul, ortoxilenul şi paraxilenul vor fi exportate în cantităţi mici;
— în ceea ce priveşte oxoalcoolii creşterea consumului în perspectivă nu este certă, dar dacă va apare, aceştia vor fi importaţi din R. D. Germană;
— etilbenzenul, stirenul şi polistirenul vor fi disponibili în cantităţi importante pentru export;
— la fenol şi la cumen, se vor crea capacităţi de producţie suplimentare care să acopere necesarul intern urmînd a se renunţa la import;
— după anul 1975 ureea va constitui unul din produsele importante de export al industriei chimice cehoslovace.

În anul 1972 s-au importat următoarele cantităţi din principalele produse: răşini sintetice 70 600 t din care 9 000 t din ţări socialiste; materii prime pentru industria lacurilor şi vopselelor 40.800 t din care 22 800 t din ţări socialiste; negru de fum 22 200 din care 18 600 t din ţări socialiste; îngrăşăminte cu azot 69 700 t din care 61 300 t din ţări socialiste şi cauciuc sintetic 44 400 t din care 21 200 t din ţări socialiste.
În ceea ce priveşte exporturile de produse chimice ale Cehoslovaciei în anul 1972 acestea au atins la cîteva produse principale următoarele tonaje: la uree 79 300 t din care 45 200 t pentru ţările socialiste; la răşini sintetice 17 900 t din care 8 600 t pentru ţările socialiste; la materii prime pentru lacuri şi vopsele 53 600 t din care 33 000 t pentru ţările socialiste, la negru de fum 2 400 t din care 2 100 pentru ţările socialiste şi la cauciuc sintetic 8 100 t din care 2 990 t pentru ţările socialiste.

Industria de medicamente deţine un rol important în comerţul exterior cehoslovac de produse chimice. În anul 1972 materiile prime şi substanţele medicamentoase importate din ţările capitaliste pentru această subramură a industriei chimice a atins 52% din volumul total al importurilor acestei subramuri, iar din volumul exportului de medicamente 40% a fost preluat de către ţări capitaliste.
În industria de reactivi şi de produse de sinteză fină, Cehoslovacia deţine o poziţie binecunoscută în comerţul mondial.
În afara exportului devenit tradiţional, pe care-l face în numeroase ţări vest europene, în ultimii ani SUA a devenit un cumpărător din ce în ce mai important de coloranţi şi intermediari, hexametilentetramină, emulsii siliconice, fluosilicat de sodiu, tetrametiltiuram-disulfură şi altele.
În cadrul cooperării pe linie CAER se preconizează construcţia unor instalaţii de fabricare a benzenului prin dezalchilarea toluenului, a unei instalaţii pentru producerea bioxidului de titan şi a unei instalaţii de cauciuc poliizoprenic acesta din urmă urmînd a fi construită în URSS. În ceea ce priveşte tehnologiile folosite în instalaţiile ce urmează a fi puse în funcţiune în Cehoslovacia în anii 1974—1976 situaţia este următoarea:
Pentru instalaţia de polietilenă de înaltă densitate de 80 000 t/an de la Zaluzi ce urmează a fi pusă în funcţiune în anul 1975, procedeul cu pat fluidizat pus la punct de Union-Carbid.
Pentru instalaţia de polipropilenă, procedeul Chiso Itah.
Pentru o instalaţie de acetilenă de 76 t/zi procedeul Uhde.
Pentru o instalaţie de electroliză ce urmează a fi pusă în funcţiune la Meratovice în anul 1975, procedeul De Nora.
Pentru o instalaţie de clorură de vinil monomer ce va fi pusă în funcţiune pe aceeaşi platformă în acelaşi an, procedeul Voest-Austria. Pentru instalaţia de clorură de polivinil de pe aceeaşi platformă, Klöckner.
Pentru instalaţia de 40 000 t/an polietilenă de joasă densitate ce va fi pusă în funcţiune în acest an, procedeul ICI.
Pentru instalaţia de piroliză cu o capacitate de producţie de 200 000 t/an etilenă ce va fi pusă în funcţiune în 1975, procedeul Toyo Engineering Mitsui, iar pentru instalaţia de polipropilenă de 80 000 t/an ce va fi pusă în funcţiune în acelaşi an, procedeul Chisso Itah.
Pentru instalaţii de oxid de etilenă de 40 000 t/an ce este pusă în funcţiune în acest an, procedeul Litwin France iar pentru instalaţia de citrat de amoniu cu termen de punere în funcţiune 1975, procedeul Fisons. Pentru instalaţia de poliamide de 9 000 t/an ce este pusă în funcţiune în acest an procedeul Teijin şi Nissho Iwai.
Pentru anul 1975 se prevede punerea în funcţiune a unei instalaţii de 8 000 t/an anilină la Ostrava, pe baza unui procedeu propriu. Această instalaţie îşi va mări capacitatea de producţie la 35 000 t/an în cincinalul următor.

Chem. Age. m. 2864/1974 E. C. N. m. 642/1974

* * *

★

În Uniunea Sovietică urmează să înceapă construcţia celei mai mari uzine de uree care va lucra după procedeul integrat amoniac-uree Snam Progetti. Lucrările de proiectare sînt gata; darea în funcţiune va avea loc probabil înainte de 1980. Capacitatea de producţie va fi în jur de 2000 t pe zi. Integrarea celor două procese de fabricaţie a amoniacului şi ureei, care au o serie de faze comune, duce la reducerea simţitoare a investiţiei şi deci şi a preţului de cost. Echipamentul convenţional de îndepărtare a bioxidului de carbon este înlocuit printr-un schimbător de tip „fall film".

★

De curînd a început să producă la Orenburg — U.R.S.S., un nou complex pentru prelucrarea gazelor, considerat cel mai mare de acest fel din lume. Acesta a fost realizat de Technip după tehnologia firmei franceze S N P A şi poate prelucra anual 17 000 mil. m^3 rezultînd ca subprodus 650 000 t/an sulf.

★

În luna aprilie 1974 a început să producă prima unitate de îngrăşăminte complexe NPK din Polonia, amplasată la Police, cu o capacitate anuală de 440 000 t.
Se apreciază că în acest an se vor fabrica circa 200 000 t.

★

În Japonia la Yokkaichi, urmează să se construiască de către Japan Synthetic Rubber cea de a doua instalaţie pentru extracţia butadienei cu o capacitate anuală de 95.000 t, care va lucra după procedeul N M P aparţinînd Societăţii BASF. Aceasta constă în utilizarea N-metilpirolidonei ca solvent selectiv pentru extragerea butadienei.
Prima instalaţie de 50.000 t/an este în funcţiune din anul 1971.

★

În raza portului Barcelona a fost terminată, cu două luni mai devreme, construcţia unui mare rezervor pentru depozitarea gazelor naturale lichefiate importate din Libia. Acesta are o capacitate de 80.000 m^3 şi cîntăreşte 830 t.
Ca material de construcţie s-a utilizat oţelul aliat cu 9% nichel, a cărui fabricaţie a fost pusă la punct de Societatea Inco. Astfel are o ductilitate excelentă, este rezistent la temperaturi joase, are coeficient de dilatare scăzut şi poate fi sudat la poziţie.
Este în construcţie un al doilea rezervor identic ce urmează a fi gata în 20 luni.

★

În Republica Federală Germania a început să producă cea de a treia

uzină de alchilaluminiu construită de Schering A.G.. Cu o capacitate de 5000 t/an, producția de alchilaluminiu poate să facă față cererii pînă în anul 1980 și să acopere o treime din necesarul mondial din domeniul polimerizării.
Produsul finit este materialul de bază pentru fabricarea catalizatorilor necesari la polimerizarea olefinelor (catalizatori Ziegler), fiind utilizați de asemenea ca agenți reducători, intrînd astfel la fabricarea alcoolilor primari.

★

O instalație pentru electroliza acidului clorhidric este în construcție în sudul Italiei la Calabria.
Aceasta se va realiza în colaborare cu firma UHDE care asigură ingineria, pune la dispoziție electrolizoarele precum și tot echipamentul necesar depoluării.
Darea în funcțiune va avea loc în anul 1975.

★

Societatea ICI Mond Division a dat în funcțiune la Widnes-Anglia instalația pentru producerea la scară industrială a două noi fibre de bioxid de aluminiu și bioxid de zirconiu.
Fibrele, stabilizate cu cantități mici din alți oxizi anorganici pot fi utilizate la temperaturi mai mari de 1600°C. Ele pot fi produse sub diferite forme, în funcție de utilizări. Instalația are o capacitate anuală de 100 t cu posibilități de a fi extinsă.

★

O instalație pentru electroliza apei de mare aparținînd Societății Hellenic Chemical Products and Fertilizers este în curs de realizare în Grecia la Pirvefs, în colaborare cu firma italiană de Nora. Aceasta din urmă asigură proiectarea, instalația electrică și o parte din echipament.
Fabrica va fi echipată cu electrolizoare de Nora tip Seaclor cu electrozi cu dimensiuni stabile (DSE). Soluția de clor activ, ce rezultă ca produs finit, va fi utilizată pentru clorurarea apei de mare folosită ca agent de răcire în diferite instalații ale beneficiarului.

★

În apropiere de Lyon — Franța, Societatea Speichim construiește pentru Rhône-Poulenc o fabrică pentru producerea metioninei cu o capacitate anuală de 40000 t, ce urmează să intre în funcțiune în decembrie 1975. Metilmercaptanul, materie primă necesară procesului, este produs în instalația de la Roches de Condrieu cu o capacitate de 30 000 t/an.
Cea de a doua materie primă — acroleina — va fi livrată de uzina de la Pierre Benite de lîngă Lyon.

★

În cursul anului 1974 va intra în funcțiune în Belgia o fabrică pentru producerea catalizatorilor pe bază de triclorură de titan, folosiți în industria poliolefinelor și a ierbicidelor. Investițiile se ridică la 75 mil. dolari din care 60 mil. costă fabrica propriu-zisă iar 15 mil. echipamentul necesar controlului poluării. O unitate similară va fi construită și în Japonia, tot de către Stauffer Chemical Europe.

★

În Spania, la Puertollano, este în fază de montaj o instalație pentru producerea anuală a 80 000 t benzen după procedeul de hidrocracare și dezalchilare (MHC). Mitsubishi.
Darea în funcțiune este prevăzută pentru sfîrșitul anului 1975.
Este în fază de studiu, realizarea în cadrul aceluiași complex a unei fabrici, de nitrobenzen de 10 000 t/an și alta de anilină de 7500 t/an.

★

Iran National Petrochemical Corp. a semnat un acord de cooperare cu două mari companii nipone privind construirea la Kharg Island a unei fabrici de metanol cu o capacitate zilnică de 2000 t. Producția urmează să înceapă la sfîrșitul anului 1977. În valoarea investițiilor de 100 mil. dolari intră și costul vaselor necesare transportului în Japonia a unei cantități din produsul finit, evitîndu-se o parte din greutățile legate de depozitarea acestuia.

★

În cadrul combinatului chimic de la Baytown — Texas este prevăzută dublarea capacității de producție a toluendiizocianatului. Investiția respectivă prevede și o unitate de electroliză a 200 t HCl/zi pentru a putea recicla clorul din produsul secundar (HCl) rezultat. Tehnologia care va sta la baza acestei instalații aparține societății Hoechst-Uhde Corp.

★

Instituto Venezolano de Petroquimica a dat în exploatare, în cadrul complexului de la Moron-Venezuela, o instalație de îmbogățire a rocilor fosfatice. Aceasta poate trata, după tehnologia Dorr-Oliver, circa 750 000 t/an.

★

Prima instalație semiindustrială de producere a proteinelor din alcool etilic, se construiește de către Standard Oil Co. la Hutchinson — Minnesotta. Aceasta va avea o capacitate anuală de 4500 t și urmează să intre în funcțiune în prima jumătate a anului 1975.
Produsul finit, cu un conținut de 50% proteine, constituie rodul unui program de cercetare de nouă ani și care a costat 7 mil. dolari.
De asemenea, în Olanda, este în construcție o fabrică de proteine soia cu o capacitate anuală de 30 000 t, care va costa 25 mil. florini și care va fi gata în anul 1977.

★

În primăvara acestui an a intrat în funcțiune la Eagleschliffe — Anglia, o nouă unitate pentru producerea detergenților și a agenților de spălare pe bază de solvenți.
Investițiile au fost de 1,25 mil. lire sterline.

★

Pe baza unui contract semnat cu British Steel Corpl. în Anglia la Motherwel, se construiește o mare instalație pentru distilarea aerului cu o capacitate zilnică de 800 t oxigen. Investițiile sînt evaluate la 3,5 mil. lire și urmează să se realizeze de către British Oxygen Comp. pînă la jumătatea anului 1975.
Produsul finit va fi livrat pe conductă oțelăriei de la Ravenscraig.

★

În Algeria la Mostaganem se realizează în cooperare cu firme specializate din Italia o instalație de electroliză a clorurii de sodiu cu o capacitate zilnică de 36 t clor și 6 t clorat de sodiu.
Fabrica de clor va fi echipată cu celule cu mercur tip de Nora, iar cea de clorat cu celule de electrozi dimensionali stabili (DSE). Darea în funcțiune va avea loc în anul 1976.
Produsele finite vor fi utilizate în industria hîrtiei și celulozei.

★

Societatea norvegiană Borregaard a hotărît construirea unei fabrici pentru obținerea proteinelor sintetice folosind ca materie primă soluțiile sulfitice reziduale din industria celulozei. Acestea conțin între 20—30% zahăr care este convertit în alcool în proporție de 60%. La fabricarea proteinelor randamentul de utilizare al acestui zahăr ajunge la 95%.
O a doua firmă Saga Petroleum are în vedere realizarea unei unități de 200 000 t/an proteină, folosind ca materie primă produsele petroliere. Tehnologia ce urmează a fi alpicată, a fost pusă la punct de patru societăți în colaborare cu Sintef, organizația de cercetări a Universității din Trodheim

★

Un nou procedeu pentru recuperarea monoxidului de carbon din gazele de sinteză a fost verificat experimental mai bine de un an și jumătate, de către Societatea americană Tenneco, într-o instalație cu o capacitate anuală de circa 100 000 t/an.
Procedeul denumit Cosorb, constă în principal într-un proces de absorbție — stripare utilizînd un solvent necoroziv și anume un complex aromatic de cupru. Ca avantaje principale se enumeră: investiții mai mici datorită caracterului necoroziv al solventului, puritate ridicată a produsului și randament mult îmbunătățit.
Pentru o instalație a 3600 Nm^3/h, investiția este de: 3,1 mil. dolari în cazul procedeului Cosorb fără sistem de recirculare a bioxidului de carbon, 4,6 mil. dolari cu sistem de recirculare și 5,7 mil. dolari în cazul procedeului criogenic.
Costurile de prelucrare sînt pentru procedeul Cosorb de 90 dolari/1000 Nm^3 față de 115 dolari/1000 Nm^3 pentru procedeul criogenic.

* * *

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Echilibre de faze la presiuni ridicate şi posibilităţile de aplicare a lor în tehnică. Gaze comprimate pot dizolva la presiuni mari cantităţi apreciabile de substanţe greu volatile. Sînt descrise proprietăţile caracteristice ale unor sisteme care conţin o componentă supracritică. De asemenea, sînt prezentate metode pentru interpretarea matematică a unor echilibre de faze la presiuni ridicate care necesită numai un număr redus de date experimentale, dîndu-se atenţie specială aplicării ecuaţiei de stare a lui Redlich şi Kwong. În modul acesta a fost posibilă analizarea unor sisteme cu eforturi destul de mici. Solubilitatea substanţelor în gaze comprimate poate fi aplicată în mod practic pentru separări de substanţe. Există procedee de separări de substanţe cu scopuri analitice, ca, de exemplu, cromatografia de gaze sub presiuni înalte, şi procedee de separări de substanţe cu ajutorul gazelor comprimate, cu scopuri tehnic-preparative, ca, de exemplu, la desasfaltarea uleiurilor şi a petrolului, extracţia lanolinei din grăsimea de pe lînă, extracţia ozocheritei etc. Sînt prezentate noile realizări în domeniul procedeelor de separare cu ajutorul gazelor comprimate. Lucrarea are 35 de referinţe bibliografice.

Peter, S., Brunner, G. şi Riha, R. Chem. Ing. Tech., **46**, nr. 15, iul. 1974, p. 623—627.

Ecuaţia izotermei tensiunii superficiale a soluţiilor binare în prezenţa reacţiilor chimice. Prin metoda termodinamică s-a obţinut ecuaţia izotermei tensiunii superficiale a soluţiilor binare, formate din metale topite, în cazul cînd cele două componente reacţionează, cu formare de compuşi chimici.

Spre deosebire de ecuaţiile cunoscute pînă în prezent, în formulele deduse nu se folosesc caracteristicile individuale ale compusului intermetalic format.

Se expune modul de calcul şi se dau valorile tensiunilor superficiale pentru sistemul binar Pd-Al.

Zadumkin, S. N., Hokonov, H. B. şi Ponejev, M. H. Teor. Experiment. Him., Kiev, **10**, nr. 3, mai — iun. 1974, p. 353—358.

Extracţia cu amine avînd catene lungi. XVIII. Extracţia acidului clorhidric cu tri-*n*-dodecilamină dizolvată în benzen. În benzen, sărurile acidului clorhidric cu amine terţiare formează dimeri şi monomeri, constanta de dimerizare fiind aceeaşi în solvent uscat sau umed. În cadrul studiului extracţiei acidului clorhidric cu amine avînd catene lungi, autorii au cercetat comportarea tri-*n*-dodecilaminei dizolvate în benzen.

S-a lucrat la 25°C, folosind tehnica titrării F E M în două faze. Potenţialul electrodului de sticlă a fost măsurat ca o funcţie a concentraţiei ionului de hidrogen liber (h) în sistemele: (LiH)Cl, M în fază apoasă, şi tri-*n*-dodecilamină, M în fază benzenică. Domeniul de aciditate era: $-6{,}5 \leqslant \log h \leqslant -2{,}5$.

Se consideră formarea în benzen a două specii, tri-*n*-dodecilamină. HCl şi (tri-*n*-dodecilamină $HCl)_2$, ale căror constante de formare sînt obţinute prin tratare grafică şi numerică. Pe baza existenţei acestor specii sînt explicate echilibrele de extracţie.

Pentru a observa influenţa lungimii catenei asupra agregării, au fost comparate rezultatele obţinute cu rezultatele dobîndite în cazul extracţiei acidului clorhidric cu amine avînd catene mai scurte (tri-*n*-hexilamină şi tri-*n*-octilamină), obiectul unor studii anterioare.

Muhammed, M., Szabon, Y. şi Högfeldt, E. Chemica Scripta, **6**, nr. 2, 1974, p. 61—69.

Aplicarea unui model cinetic pentru compararea cracării catalitice într-un microreactor cu pat fix şi un pat dens, fluidizat. Numeroase cercetări experimentale au arătat că un reactor cu pat fluidizat necesită mai mult catalizator decît unul cu pat fix pentru a realiza aceleaşi conversii în condiţii de reacţii similare. Aceste cercetări au fost revăzute recent în cazul unor compuşi puri.

În lucrare se compară cracarea catalitică a unor motorine cu compoziţii moleculare foarte diferite într-un microreactor cu pat fix şi un reactor cu pat dens, fluidizat. Modelul cinetic aplicat descrie conversia şi selectivitatea tuturor stocurilor. S-a constatat că stocurile cu cel mai mare conţinut în parafine şi (sau) naftene au cele mai mari constante de viteză pentru cracare şi formare de gazolină şi cele mai mici viteze pentru desactivarea catalizatorului. În toate cazurile, conversia în patul fix este mai mare decît în stratul fluidizat, pe cînd dezactivarea catalizatorului şi selectivitatea gazolinei sînt independente de tipul reactorului.

Rezultatele obţinute au fost folosite pentru a prevedea comportarea unor asemenea reactoare pentru operaţii pe scară industrială.

Gross, B., Nace, D. M. şi Voltz, S. E. Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **13**, nr. 3, iun. 1974, p. 199—203.

Influenţa vaporilor de apă la temperaturi ridicate asupra activităţii catalitice a zeoliţilor de tipul X. S-a cercetat influenţa tratamentului termic cu vapori de apă asupra activităţii catalitice a zeoliţilor de tipul HX şi LaX (50 %/La^{3+}). Tratamentul termic s-a efectuat la temperaturi de 350—500°C pentru zeoliţii HX şi la 600—750°C pentru zeoliţii LaX.

Activitatea catalitică s-a urmărit pe baza randamentelor obţinute în reacţia de cracare catalitică a cumenului.

S-a stabilit că activitatea celor două tipuri de catalizatori creşte sensibil în urma tratamentului termic.

Barcicka, A., Barcicki, J., Pikuş, S. şi Wolacewicz, W., Przem. Chem., **53**, nr. 6, iun. 1974, p. 340—341.

Catalizatori pentru procesul de epoxidare a olefinelor cu ajutorul hidroperoxizilor. Se prezintă o sintetizare şi o apreciere critică a literaturii în domeniul reacţiilor de epoxidare a olefinelor cu ajutorul hidroperoxizilor. Reacţiile de epoxidare sînt catalizate, în special, de compuşii următoarelor metale: Mo, V, Cr, W, Ni, Te, Zn şi Se. Cei mai activi catalizatori sînt sărurile organice solubile de molibden, dintre care cea mai mare importanţă practică o are naftenatul de molibden. Acest catalizator asigură obţinerea unor randamente ridicate şi se obţine uşor, din materii prime ieftine şi accesibile (trioxid de molibden şi acizi naftenici).

Catalizatorii heterogeni, obţinuţi pînă în prezent, nu corespund cerinţelor industriei.

Spadlo, M. şi Pokorska, Z., Chemik, **27**, nr. 4, 1974, p. 124—126

INGINERIE CHIMICĂ

Proiectarea schimbătoarelor de căldură pentru lichide în curgere laminară. În articol se arată cum trebuie folosite ecuaţiile obişnuite pentru proiectarea unor schimbătoare de căldură care operează în regim de curgere laminară cu lichide ca: uleiuri vîscoase şi polimeri topiţi.

Aceste ecuaţii pot fi obţinute: folosind log. diferenţei temperaturii medii; făcînd media coeficientului mediu, total, de transfer de căldură în raport cu suprafaţa de transfer de căldură; aplicînd un factor de corecţie pentru transferul de căldură dacă coeficientul de căldură interior variază invers, ca o putere fracţională a distanţei de la intrarea tubului.

Sînt prezentate tehnici pentru analizarea parametrilor de proiectare şi exemple care ilustrează aplicarea ecuaţiilor derivate.

Madsen, N., Chem. Eng., 17 aug. 1974, p. 92—98.

Un program general şi automat pentru calcularea cu computer a reactoarelor catalitice tubulare. Problema reactoarelor tubulare pentru cataliză eterogenă prezintă interes ştiinţific şi tehnic. Întrucît ecuaţiile de bază, care descriu fenomenele fundamentale care au loc sînt suficient de binecunoscute, atenţia se îndreaptă spre o metodo-

logie de aproximare şi rezolvare a ecuaţiilor înseşi, ca şi spre analiza critică a ipotezelor care să facă posibilă rezolvarea acestora.
În lucrare se prezintă un model matematic şi numeric pentru rezolvarea unei serii de ecuaţii cu privire la comportarea staţionară a unui reactor tubular catalitic. Modelul este capabil să ţină seamă de coeficientul de dispersie atît axial, cît şi transversal, pentru căldură şi masă. Programul poate trata reactoare în care au loc simultan diferite reacţii chimice, la interfaze — de exemplu, gaz — solid — ca şi la intrafaze — de exemplu, în exteriorul particulelor de catalizator. El acoperă 18 cazuri rezultate prin combinarea următoarelor situaţii: fenomene de dispersie, fenomene de rezistenţă interfazică pentru transfer de căldură şi masă, fenomene de rezistenţă intrafazică pentru transfer de căldură şi masă.
Sînt menţionate ca exemple de interes industrial: oxidarea metanolului la formaldehidă, oxidarea naftalinei şi *o*-xilenului la anhidridă ftalică, oxidarea *n*-butenei la anhidridă maleică, oxidarea *n*-butenei la acid acetic, amonoxidarea propenei la acrilonitril. Dintre acestea, oxidarea metanolului este discutată pe larg.

Ranzi, E., Biardi, G. şi Dente, M. Ing. Chim. Ital. **10**, nr. 5, mai 1974, p. 67—75.

Modele fizico-chimice ale unor reactoare catalitice cu pat fix. II. Un model monodimensional corectat. Laboriozitatea de a proceda la integrarea numerică, în două dimensiuni, combinată cu dificultatea de a obţine soluţiuni matematice stabile a făcut practic imposibilă folosirea modelului bidimensional al reactoarelor catalitice cu pat fix în forma sa completă.
În lucrare s-a studiat problema reducerii modelelor bidimensionale ale reactoarelor catalitice cu pat fix, în privinţa coordonatei longitudinale, cu scopul de a se elimina limitările caracteristice ale modelului monodimensional. S-a propus un model monodimensional corectat care nu are valabilitatea limitată de ipotezele asupra termelor de viteză de reacţie, caracteristice la modelul cu curgere în bloc, şi care ţine seamă de influenţa reacţiei chimice asupra coeficientului de schimb termic global.
La formularea modelului s-a apelat la o metodă semi-analitică simplificată pentru rezolvarea ecuaţiilor diferenţiale derivate parţial din modelul bidimensional, astfel încît problema se reduce la rezolvarea unui sistem de trei ecuaţii diferenţiale ale coordonatei longitudinale.
Modelul dă rezultate satisfăcătoare pentru un cîmp larg de parametri operativi şi ca atare poate fi utilizat în locul modelului bidimensional în multe cazuri în care modelul monodimensional uzual nu dă rezultatele scontate.

Fontana, P., De Marchi, G. şi Canepa, B. Ing. Chim. Ital., **10**, nr. 6, iun. 1974, p. 99—106.

Extracţia bazelor piridinice în diferite tipuri de instalaţii de extracţie. S-a cercetat extracţia β-picolinei şi piridinei din amestecul rezultat după sinteză, care conţine, în afară de β-picolină şi piridină, alţi homologi ai metil- şi dimetilpiridinelor, precum şi substanţe nereacţionate.
Extracţia s-a efectuat cu benzen, în următoarele tipuri de utilaje: reactor de agitare şi decantare; coloană de distilare cu talere rotative; extractor fabricat de firma Kühni.
Rezultatele optime s-au obţinut în coloana de distilare cu discuri rotative.

Pajak, M., Gladek, L., Wyrzykowska—Stankiewiez, D. şi Szafrański, A., Przem. Chem., **53**, nr. 6, iun. 1974, p. 358—361.

O procedură eficace de estimare liniară a regresiei pentru unele clase de modele neliniare. Se prezintă o procedură de estimare liniară care poate fi aplicată unor clase de modele neliniare, fiind adecvată a fi aplicată la date experimentale cu aceeaşi exactitate ca metodele de estimare neliniară. Prin aplicarea acestei tehnici la exemple simulate se poate reproduce variaţia de erori experimentale, în timp ce metodele de liniarizare obişnuite dau variaţii mari. Metoda este uşoară şi rapidă, ca şi computizarea, astfel încît poate înlocui cu succes procedura de estimare neliniară, care necesită mult timp.

Buzzi Ferraris, G. şi Donati, G. Ind. Chim. Ital., **10**, nr. 6, 1974, p. 107—111.

CHIMIE ANORGANICĂ

Influenţa condiţiilor de depunere electrolitică asupra caracteristicilor depunerilor de cupru. S-a cercetat influenţa condiţiilor de depunere electrolitică a cuprului asupra caracteristicilor depunerilor utilizate în mod curent în tehnică.
S-au studiat băi de electrolit pe bază de $CuSO_4$, de diferite compoziţii, utilizînd diverse sisteme de agitare, la temperaturi de 20 şi 55°C şi la densităţi de curent de 8—24 A/dm^2.
Se prezintă caracterizarea depunerilor catodice obţinute (compactitatea, duritatea, conductibilitatea electrică, rezistenţa la rupere, alungirea). Grosimea depunerilor a variat între 30 şi 50 μm.

Waligóra, B., Görlich, Z. şi Kruk, J., Przem. Chem., **53**, nr. 6, iun. 1974, p. 353—357.

Influenţa adaosurilor de sulfuri de fier, plumb, arsen şi staniu asupra conductibilităţii electrice a sulfurii de antimoniu topite. În vederea elaborării unei noi tehnologii de valorificare prin electroliză a materiilor prime naturale cu sulfură de antimoniu (stibină, Sb_2S_3), s-a cercetat influenţa unor adaosuri de FeS, PbS, As_2S_3 şi SnS asupra conductibilităţii electrice a Sb_2S_3 topite.
S-a stabilit că adaosurile de As_2S_3 şi PbS, în cantităţi pînă la 20% molare, nu influenţează sensibil conductibilitatea electrică a topiturii, în timp ce adaosurile de SnS şi FeS măresc brusc valorile acesteia.

Velikanov, A. A., Musteaţă, O. N., Mironiuk, G. I. şi Beskrovnaia, I. I., Ucr. Him. J., **40**, nr. 6, iun. 1974, p. 652—653.

Relativ la mecanismul de solubilizare a bioxidului de siliciu dispers. Elucidarea mecanismului procesului de solubilizare a diferitelor forme de bioxid de siliciu dispers prezintă o deosebită importanţă teoretică şi practică pentru studiul unor procese geochimice, coloidale, biologice ş.a.
Pe baza analizării datelor din literatură se propune să se considere drept valoare a solubilităţii parţiale a SiO_2 în apă, concentraţia staţionară a $Si(OH)_4$ din procesul dinamic de formare şi scindare a legăturilor Si—O din sistem.
Dizolvarea totală a SiO_2 în HF, H_3PO_4 şi soluţii alcaline se explică prin ieşirea $Si(OH)_4$ din sistem cu formare de compuşi care nu mai pot da naştere la noi legături de tipul Si—O.

Strelko, V. V., Teor. Experiment. Him., Kiev, **10**, nr. 3, mai — iun. 1974, p. 359—364.

Reacţia ionilor de zirconiu şi hafniu cu pirofosfatul de sodiu în soluţie. Prin metoda spectrofotometrică s-a cercetat procesul de complexare a ionilor de zirconiu şi hafniu cu pirofosfatul de sodiu, în domeniul valorilor *p*H cuprinse între 0,2 şi 1,0 şi la o tărie molară de 1° şi 20°, în soluţii de acid clorhidric.
S-a stabilit că are loc formarea unor complecşi în care raportul între ionul metalic şi ionul pirofosfat este de 1 : 2.
Au fost determinate valorile constantelor de stabilitate ale complecşilor formaţi.

Deringhina, S. F., Şceka, I. A. şi Barciuk, L. P., Ucr. Him. J. **40**, nr. 6, 1974, p. 563—566.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Reacţia bioxidului de sulf cu piatră de var şi influenţa structurii porilor. Se propune un model structural simplu care descrie conversiile incomplete ale particulelor de piatră de var în reacţiile cu bioxid de sulf şi oxigen, la temperatură ridicată.
S-a ţinut seamă de următorii parametri: porozitatea pietrei de var, densitatea reală, conţinutul în carbonat de calciu şi conversia în sulfat. Acest model s-a dovedit a fi în bună concordanţă cu datele experimentale.
S-a constatat că reacţia este influenţată mult de micşorarea porozităţii cauzată de reacţia de sulfatare, viteza de reacţie şi porozitate, devenind foarte mici la conversii de circa 50%; în cele mai favorabile condiţii experimentale de reacţii numai circa 42% din oxid de calciu este convertit în sulfat, chiar după 8 ore.
Reacţia influenţează distribuţia mărimii porilor în solid; porii avînd raze mai mari de 1780 Å nu există practic în probe sulfatate spre deosebire de distribuţia porilor în probe

calcinate. Porii cu raze mai mari de 3980 Å par să fie cauza capacității pietrei de var de a reacționa cu bioxid de sulf. Conversia incompletă a oxidului de calciu la sulfat este atribuită rezistenței puternice la difuzie dezvoltată în interiorul particulelor în timpul reacției, care duce la reducerea porozității.

Hartman, M. și Conghlin, R., W., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 13 nr. 3 iun. 1974, pag. 248—253.

Procedee și probleme de distrugere a amoniacului. Cerințele protecției mediului înconjurător, precum și situația pieței privitoare la produsele secundare de la coxificarea huilei au dus la lucrări de cercetare asupra distrugerii amoniacului.

În articol este prezentată teoria distrugerii amoniacului și sînt tratate următoarele procedee de distrugere: absorbție NH_3 cu ardere NH_3 fără, respectiv cu valorificarea căldurii reziduale; absorbție NH_3 cu scindarea catalitică a NH_3; spălarea NH_3 și H_2S cu arderea NH_3 și producerea de H_2SO_4 (78 respectiv 98%); spălarea NH_3 și H_2S cu scindare catalitică a NH_3 și producere de S.

În final sînt prezentate comparativ considerente economice asupra acestor procedee.

Tippmer, K. Chem. Ing. Tech., **46**, nr. 15, iul., 1974, p. 629—635.

Obținerea sulfatului de amoniu din pirite. A fost studiată prăjirea sulfatizantă a piritei în vederea obținerii sulfatului de amoniu. S-a lucrat la presiuni ridicate și cu pat fix, folosind sistemele: pirită — aer; pirită — aer — vapori de apă; pirită — aer — vapori de apă — amoniac, urmărindu-se procentul de sulfatare, adică procentul de sulf din pirită convertit în sulfat solubil. A fost urmărită influența presiunii, a raportului de aer / vapori de apă, a temperaturii, a timpului de reacție și a vitezei asupra sulfatării piritei.

S-a constatat că la prăjirea sulfatizantă a piritei la 250°C, timp de 240 min, 45% din FeS_2 este oxidat la sulfați solubili; cînd curentul are o presiune parțială de 18,45 atm în aer sînt oxidați în 30 min, 36,6%, iar în 90 min, 74,3%.

Procesul este controlat în mare măsură de difuzia gazelor prin stratul de pirită solidă și ca atare este necesar ca mărimea particulelor de pirită să fie cît mai mică posibil.

Bhattacharjya, S., K. și Dutta, G. Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 13, nr. 3 iun., 1974, p. 215—218.

Influența elementelor pămînturilor rare asupra cristalizării ghipsului în procesul bihidrat de producere a acidului fosforic. S-a urmărit influența variației concentrației elementelor pămînturilor rare în faza lichidă asupra procesului de cristalizare a fosfoghipsului, în procedeul bihidrat de obținere a acidului fosforic din fosforite de Maroc. S-a constatat că prezența în pulpă a pămînturilor rare, chiar la concentrații de ordinul 0,003—0,006%, influențează defavorabil filtrabilitatea ghipsului.

Glabisz, U. și Gabryel, H., Przem. Chem., **56**, nr. 6, iun. 1974, p. 350—353.

CHIMIE ORGANICĂ

Nitroderivații 3-oxichinolinei. Prin nitrarea 3-oxichinolinei cu HNO_3 concentrat, în acid sulfuric, la temperaturi cuprinse între —30 și +30°C se formează 85—92% 5-nitro-3-oxichinolină și 7—12% 7-nitro-3-oxichinolină; în acid acetic se formează 4-nitro-3-oxichinolină, cu un randament de 70%.

Continuînd nitrarea 4- și 5-nitro-3-oxichinolinelor, se obțin 4,5-dinitro-3-oxichinoline.

Diumaev, K. M., Popova, E. P., Mihailova, I. F., Sibaeva L. I. și Smirnov, L. D., Him. Heterocicl. Soed., Riga, nr. 6, iun. 1974, p. 805—808.

Sinteza derivaților metalici ai benzofurano-benzotieno- și benzoselenofeno-(2,3-b) piridinelor. A fost realizată sinteza unor compuși heterociclici cu trei cicluri, cuprinzînd un nucleu piridinic, pornind de la 2-oxi-3-nitro-4-metilpiridină.

Se descriu metodele de lucru pentru obținerea următorilor compuși: 2-oxi-3-nitro-4-metilpiridină; 2-clor-3-nitro-4-metilpiridină; 2-fenoxi-3-nitro-4-metilpiridină; 2-fenoxi-3-amino-4-metilpiridină; 4-metilbenzofurano-(2,3-b)piridină.

Se caracterizează compușii sintetizați.

Abramenko, P. I., Jireakov, V. G., Balikova, L. A. și Ponomareva, T. K., Him. Heterocicl. Soed., Riga, nr. 6, iun. 1974, p. 796—797.

Reacții de ciclizare a radicalilor pent-4-en-1-il substituiți. Ciclizarea radicalilor liberi prezintă interes pentru sinteze și probleme de mecanism pe care le ridică.

În lucrare se discută mecanismul de ciclizare a radicalilor pent-4-en-1-il pe baza atît a polarizării dublei legături terminale, cît și a naturii radicalului care atacă.

Pentru a studia influența naturii radicalului, a fost halogenată 3,3,4,4-tetrafluoro-1,5-diena. Sînt indicate sistemele de halogenare și condițiile de reacție. Radicalii rezultați au structuri liniare sau ciclice, ciclurile fiind formate din cinci sau șase atomi.

Piccardi, P., Massardo, P., Modena, M. și Santoro, E. Chim. Ind. (Milano), nr. 5, mai 1974, p. 353—357.

Hidrogenarea catalitică a cicloalchenelor pe catalizatori de nichel. A fost studiată hidrogenarea cicloalchenelor pe diferiți catalizatori de nichel, precum și influența alcaliilor și acizilor adăugați. S-a constatat că hidrogenarea ciclohexenei este favorizată de condiții bazice de reacție și inhibată de condiții acide, fiind însă numai puțin influențată de aciditate.

În privința influenței mărimii ciclului, s-a observat că ciclooctena este mai mult adsorbită pe catalizatori de nichel decît ciclohexena. La hidrogenare competitivă, însă, ciclooctena este hidrogenată preferențial.

Viteza de hidrogenare a ciclohexenei este inhibată prin introducerea grupelor metil, acest efect accentuîndu-se în ordinea pozițiilor: 4-metil $\leqslant$ 3-metil $\leqslant$ 1-metil. (1-Metilciclohexena se hidrogenează numai în foarte mică măsură).

În cazul 4-vinil-ciclohexenei s-a observat că dubla legătură din afara ciclului se hidrogenează mai repede decît cea din ciclu.

Kajitani, M., Sasaki, Y., Okada, J., Ohmura, K., Sagimari, A. și Urushibara, Y. Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, nr. 5, mai 1974, p. 1 203—1 206.

MEDICAMENTE

O nouă sinteză a etambutolului. Sinteza etambutolului, un important medicament antituberculos, este legat de dificultăți legate de obținerea materiei prime, de exemplu a (+)-2-amino-1-butanolului folosit la condensare cu 1,2-dicloretan în vederea obținerii etambutolului.

Autorii prezintă sinteza etambutolului din butadienă, prin intermediul 3,4-epoxi-1-butenei. Este dată schema sintezei, cu variantele de obținere a unor intermediari.

Bernardi, L., Foglio, M., Giardino, P. și Temperilli, A. Chim. Ind. (Milano), **56**, nr. 5, mai 1974, p. 347—349.

COLORANȚI

Tricarbocianine cu cicluri hidrocarbonice în cromofori. A fost pusă la punct o nouă metodă de sinteză a sărurilor dianil-α,α'-polimetilen-glutacol-dialdehidelor.

Metoda se bazează pe tratarea aldehidelor aciclice α,β-nesaturate cu un complex al dimetilformamidei cu oxiclorură de fosfor, urmată de saponificare și de reacția compușilor vinilici ai formamidei cu clorhidrat de anilină.

Prin condensarea sărurilor obținute cu săruri cuaternare a compușilor heterociclici azotați, care conțin grupe metilice active, au fost sintetizați coloranți tricarbocianinici noi, ai căror cromofori metinici sînt cuplați cu grupe di-, tri- sau tetrametilenice.

Slominski, I. L., Sulejko, L. M., Ucr. Him. J., **40**, nr. 6 iun. 1974, p. 625—623.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Oxidarea electrochimică a benzenului la hidrochinonă, o cale lipsită de produse secundare. Literatura de specialitate asupra oxidării electrochimice a benzenului la chinonă indică randamente de producție ridicate și selectivități mari la randamente de curent peste 60%. Reluarea lucrărilor au arătat, însă, că nu s-a ținut seama de

dependența randamentelor, de duratele de funcționare a instalației, măsurătorile fiind efectuate în primele 10 ore.
În articol este prezentată obținerea hidrochinonei într-o stație pilot prin oxidarea anodică a benzenului și reducerea catodică a chinonei, rezultate din benzen într-un curent parțial. S-a lucrat continuu timp de 4000 ore, în condiții optime, adică cu o repartiție cît mai bună a chinonei în benzen și a hidrochinonei în acid sulfuric diluat. Pentru randamente optime spațiu/timp, randamentul de curent a fost 40% de celulă. În modul acesta s-a realizat și o purificare completă a electrolitului. Un curent parțial de electrolit provenit de la catod, a dat, printr-o reducere ulterioară, hidrochinonă, care — după concentrare și spălare — se prezintă ca produs cristalizat de puritate tehnică corespunzătoare.
Prin conducerea procesului, obținerea hidrochinonei are loc fără probleme de poluare a mediului.
Este prezentat un concept pentru o instalație industrială și menționată economicitatea unei asemenea instalații.

Fremery, M., Höver, H. și Schwarzlose, G. Chem. Ing. Tech., **46**, nr. 15, iul. 1974, p. 635—639.

Sinteza directă a fenilclorsilanilor, folosind drept materie primă materialul rezidual de la sinteza metilclorsilanilor. S-a cercetat la scară pilot procesul de obținere directă a fenilclorsilanilor, folosind drept materie primă masa de reacție reziduală de la sinteza catalitică a metilclorsilanilor, care conține 50—70% Si nereacționat și pînă la 15% Cu în formă activă.
Masa de reacție reziduală s-a tratat cu clorbenzen, HCl și H_2, la temperaturi de 470—550°C.
Au fost stabilite condițiile optime de lucru, care duc la obținerea fenilclorsilanilor, la un randament de valorificare a Si din masa reziduală de 70—90%.

Rathousky, J. și Kruchina, O., Chem. Prum., **24 (49)**, nr. 5, mai, 1974, p. 226—231.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea cantitativă a crezolilor cu brom generat pe cale electrochimică. A fost studiată desfășurarea reacției bromului cu crezoli în vederea punerii la punct a unei metode analitice care să permită determinarea cantitativă corectă a xilenilor. Ca metodă experimentală a fost aleasă coulombometria la curent constant cu determinarea biamperometrică a punctului final, întrucît această tehnică garantează o sensibilitate mare.
Determinările au fost efectuate bromurînd crezolul cu o soluție 0,2 M de HBr. Pentru fiecare din cei trei izomeri, determinarea punctului final s-a făcut după o bromurare parțială rapidă (pentru *o*- și *p*- crezol o monobromurare, pentru *m*-crezol, o dibromurare); metoda este rapidă, precisă și sensibilă. Se poate face și după o bromurare totală (pentru *o*- și *p*-crezol, dibromderivat, pentru *m*-crezol, tribromderivat) care este mai lentă; metoda permite, astfel, separarea izomerului meta- de izomerii orto și para, dar este mai puțin rapidă, precisă și sensibilă.

Fiori, G. și Formaro, L. Chim. Ind. (Milano), **56**, nr. 6, iun. 1974, p. 413—416.

DIVERSE

Relativ la aprindere, explozie și detonație. În articol se definesc noțiunile de aprindere și autoaprindere, se prezintă teoria termică a autoaprinderii și teoria reacțiilor chimice în lanț, care au loc în timpul proceselor de autoaprindere. Se explică diferențele existente între explozie și detonație și se expune teoria formării undelor staționare de șoc.
Datele expuse în articol și graficele prezentate permit stabilirea surselor de aprindere în cazul diferitelor procese tehnologice și pot fi utilizate în proiectarea dispozitivelor de securitate pentru prevenirea incendiilor.

Tryk, F. și Hulanicki, S., Chemik., **27**, nr. 4, 1974, p. 127—133

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării D.G.P. Tc. nr. 137/6784/1974

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 4 4304

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE CRAIOVA

COMBINATUL CHIMIC—CRAIOVA

Produce și livrează:

I. PRODUSE ANORGANICE

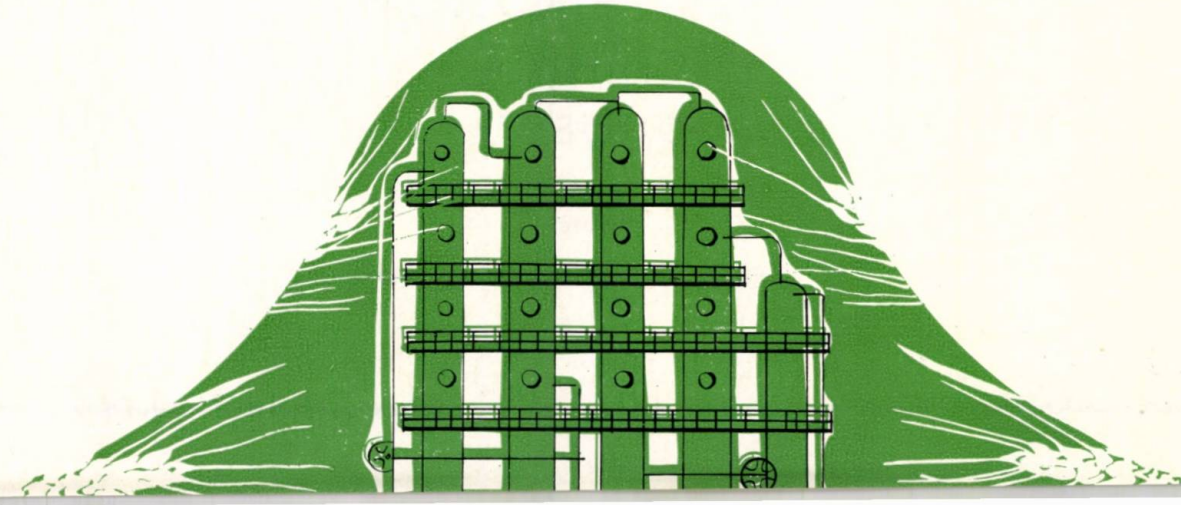
- oxigen tehnic
- oxigen lichid
- azot comprimat
- azot lichid
- bioxid de carbon lichid
- amoniac tehnic
- azotat de amoniu
- uree îngrășământ
- uree furajeră
- uree tehnică
- nitrocalcar
- îngrășăminte foliare cu conținut de microelemente
- îngrășăminte lichide complexe pentru culturi intensive

II. PRODUSE ORGANICE

- acetaldehidă
- paraacetaldehidă
- acid acetic
- butanol
- metiletilpiridină
- acid nicotinic zootehnic
- acid nicotinic farmaceutic
- acid izonicotinic
- alfa-picolină
- acetat de butil
- acetat de metil
- acetat de vinil monomer
- alcool polivinilic soluție N. 65—98
- poliacetat de vinil: sortimente plastifiate și neplastifiate

III. CATALIZATORI

- pentru conversia gazului metan
- pentru conversia oxidului de carbon
- pentru sinteza amoniacului
- pentru desulfurarea gazului metan
- pentru oxidarea bioxidului de sulf
- pentru hidrogenarea croton-aldehidei
- pentru sinteza acetatului de vinil
- pentru hidrofinarea produselor petroliere
- pentru hidrodesulfurarea distilatelor petroliere
- pentru oxidarea etilenei



MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

INTREPRINDEREA CHIMICĂ DUDEȘTI

Produce:

◇ Apă oxigenată 35% de înaltă puritate

◇ Peroxid de lauroil 98%

◇ Peroxid de nonanoil 75% în ulei alb

◇ Peroxid de benzoil 75% cu 25% apă

◇ Peroxid de ciclohexanonă 95%

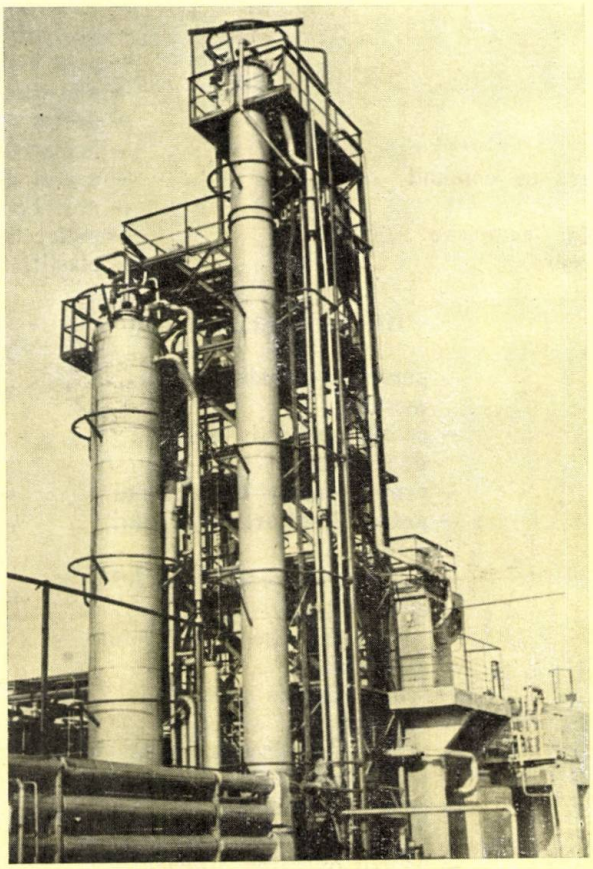
◇ Peroxid de ciclohexanonă (soluție în acetat de butil)

◇ Peroxid de ciclohexanonă (soluție în trietil fosfat)

◇ Peroxid de di-*t*-butil 97%

◇ Perbenzoat de *t*-butil 95%

◇ Peroxid de uree



Daction CS (cationit puternic acid)

Daction AT4 (anionit puternic bazic)

◇ Acid fluorhidric tehnic 38—40%

◇ Acid fluorhidric p.a. 38—40%

◇ Acid fluorhidric pentru uz electronic (de înaltă puritate) 48—50%

◇ Lifrom (lichid de frînă pentru autovehicule)

◇ Lifrom super

◇ Antigel (lichid de răcire pentru autovehicule avînd punctul de congelare la —40°C)

◇ Solvid (etil celosolv — solvent în industria lacurilor și vopselelor)

ÎNTREPRINDEREA CHIMICĂ DUDEȘTI

Bd. Ion Șulea 246 — Sector IV
București

Telefon: 43.10.09 — Telex 011—448

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE

TURNU MAGURELE

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

UREE GRANULATĂ

- Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

ACID SULFURIC TEHNIC CU CONCENTRAȚIA 95,5—98,5%

TREI TIPURI DE ÎNGRĂȘĂMINTE COMPUSE GRANULATE:

I: 16—48—0 (16% N; 48% P_2O_5; 0% K_2O)

II: 23—23—0 (23% N; 23% P_2O_5; 0% K_2O)

III: 13—26—13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

CENTRALA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE —

Produse de oxo—sinteză

n-Butanol
i-Butanol
Octanol (2-etilhexanol)
Aldehidă izobutirică

Produse organice de calitate superioară, cu largi întrebuințări:

- în industria maselor plastice;
- în industria lacurilor, pe bază de nitroceluloză și rășini alchidice;
- în industria plastifianților (dibutilftalat);
- ca solvent, la fabricarea pielii artificiale și la extracția uleiurilor, drogurilor și parfumurilor;
- ca agent de extracție la fabricarea antibioticelor, vitaminelor și hormonilor;
- la fabricarea lubrifianților sintetici;
- la fabricarea agenților tensioactivi;
- la fabricarea antispumanților.

Solvenți organici

TETRACLORURĂ DE CARBON

- la fabricarea agenților frigorifici;
- în procese de extracții și curățire uscată;
- în procesul de obținere a staniului din reziduurile de cositorire.

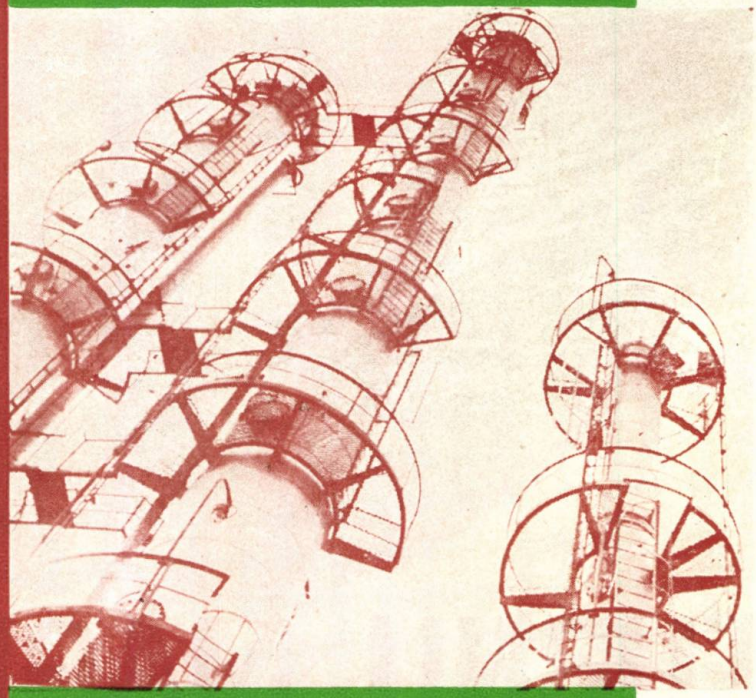
PERCLORETILENĂ

- solvent de curățire și degresare a metalelor;
- agent de curățire în spălătorii chimice;
- solvent pentru lacuri și vopsele, grăsimi, uleiuri, gudroane, cauciuc.

DICLORETAN

- solvent pentru uleiuri și grăsimi;
- intermediar în industria chimică organică, în industria medicamentelor;
- solvent de degresare în fabricarea aparatelor optice.

Combinatul chimic Rm. Vîlcea



PRODUCĂTOR:

Centrala industrială de produse anorganice Rîmnicu Vîlcea

Rm. Vîlcea—Jud. Vîlcea
Tel. 16.100 ✦ Telex: 018416

EXPORTATOR

CHIMIMPORTEXPORT

BUCUREȘTI • ROMÂNIA
B-dul Republicii Nr. 10, Tel. 16.06.36
Telex 184—185

Realizează prin

întreprinderile

de specialitate

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI

București — România
Bd. Ion Șulea nr. 309 Sector 4
Telefon: 43.35.50 Telex: 011.448

COLOROM — Codlea și SINTOFARM — București

Coloranți acizi, coloranți cromatabili, coloranți cationici pentru fibre poliacrilonitrilice, coloranți cationici, coloranți direcți, coloranți reactivi, coloranți de sulf, coloranți de cadă, azonaftoli, pigmenți organici, coloranți de semilînă, induline, nigrosine, coloranți anionici pentru piele și blănuri etc.

SINTEZA — Oradea

Pigmenți anorganici pentru industria de lacuri și vopsele, mase plastice și cerneluri poligrafice
Insecticide organo-fosforice pentru combaterea dăunătorilor din agricultură
Lacuri și vopsele
Produse chimice pentru industria farmaceutică

REBONEX

COMBINATUL PETROCHIMIC PITEȘTI

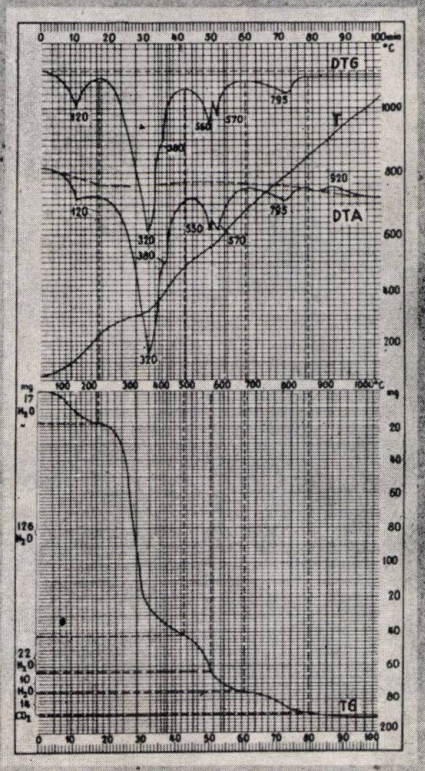
Valorificînd superior unele uleiuri din industria petrolieră și cocso-chimică, produce negru de fum de înaltă abraziune de tip HAF și ISAF — cunoscuta și apreciata marcă REBONEX — utilizat cu succes în industria anvelopelor.

Detalii și mostre se obțin la:

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII
ȘI PETROCHIMIE
PLOIEȘTI — ROMÂNIA

MOM BUDAPEST

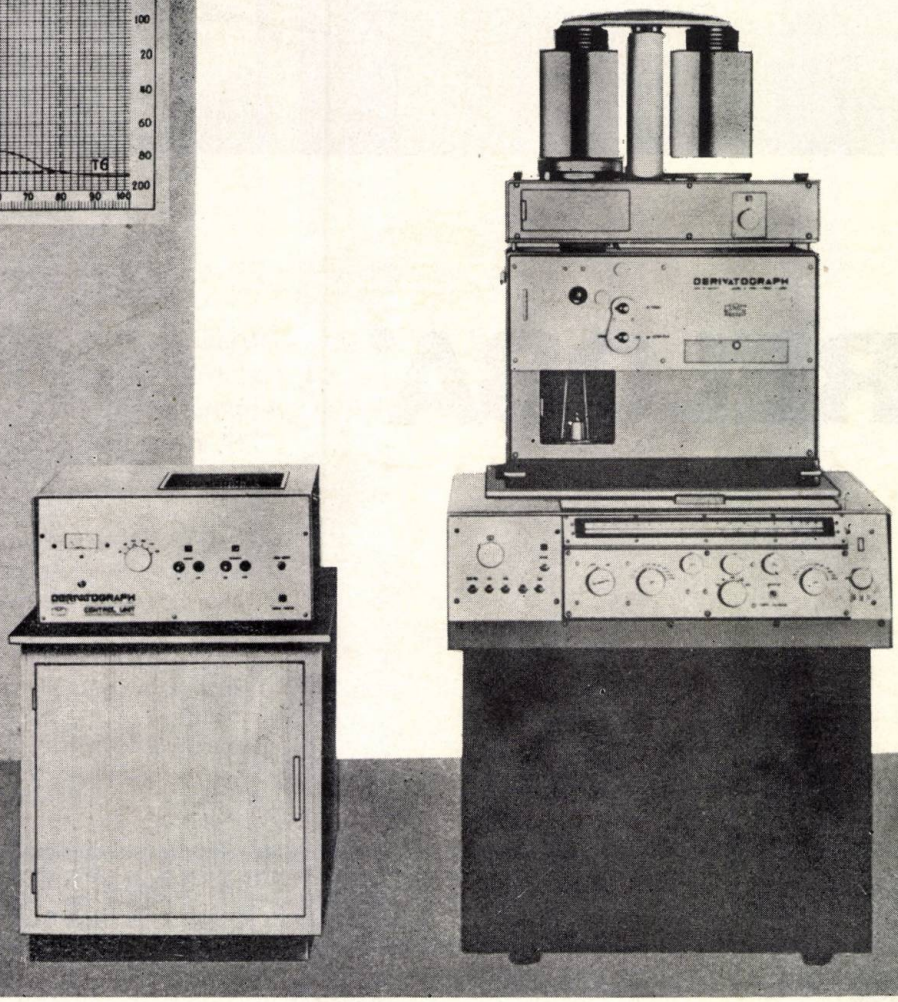
DERIVATOGRAPH



TERMOANALIZORUL COMBINAT

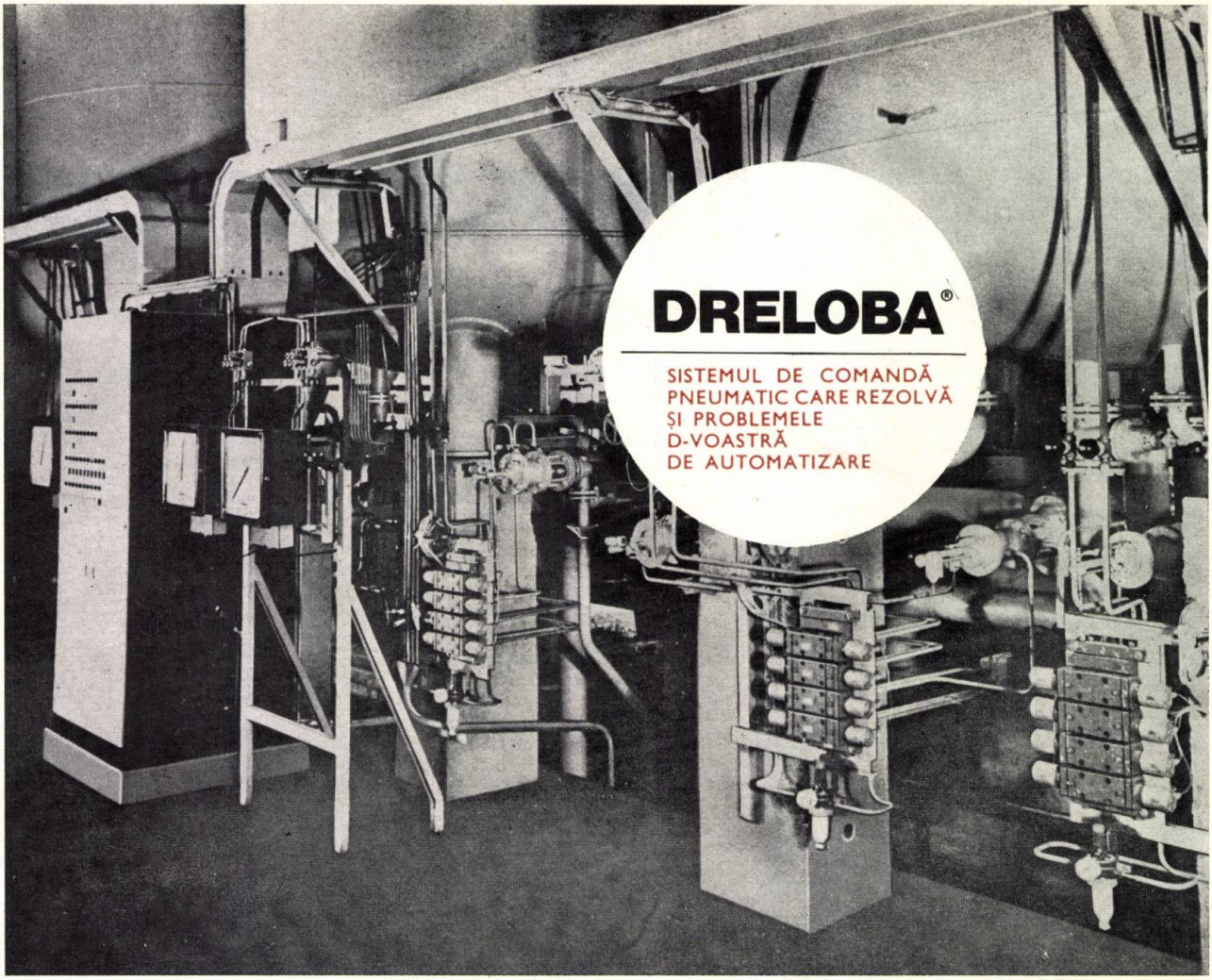
sistem F. Paulik — J. Paulik — L. Erdey

Permite să se determine rapid și sigur
— compoziția bauxitelor, materiilor prime pentru industria ceramică și materialelor de construcții și a minereurilor;
— proprietățile de cocsifiere a cărbunilor;
— proprietățile termice ale materialelor plastice;
— umiditatea produselor farmaceutice și alimentare;
— compoziția precipitatelor analitice;
— structura cristalină a compușilor anorganici;
asigură înregistrarea simultană a:
— curbei — termogravimetrice (TG)
— curbei termogravimetrice diferențiale (DTG)
— curbei termoanalitice diferențiale (DTA) și a
— curbei de temperatură (T).
sau a:
— curbei de dilatație termică (TD)
— curbei de dilatație termică diferențială (DTD)
— curbei termoanalitice diferențiale (DTA) și a
— curbei de temperatură (T)
Termoanalizorul oferit reprezintă o combinație avantajoasă între un termoanalizor diferențial, o termobalanță și una termodiferențială, ca și un termodilatometru și un termodilatometru diferențial.



UZINELE OPTICE UNGARE Adresa: H.-1525 Budapesta CP 52 Telegrame: MOMER Budapesta PUBLICOM
Telex: 22—4151 MOMOS-H

Reprezentanța noastră
TEHNOIMPORT — EXPORT
București



DRELOBA®

Întrebuințare în gospodărirea energiei și gospodărirea apelor.
Automatizare parțială prin comandă-DRELOBA pentru 3 filtri ai stației de epurare a apelor.

Sortimentul cuprinzător și tehnica avansată a sistemului de comandă pneumatic DRELOBA oferă în toate ramurile industriale posibilități de adaptare multilaterale pentru automatizare și raționalizare. Aplicațiile deja realizate sînt mărturia perfecțiunii tehnice a sistemului DRELOBA.
Informați-vă.
Prospecte amănunțite și material de reclamă vă stau la dispoziție.

DDR-AUTOMATISIERUNGSGERÄTE

VEB REGLERWERK DRESDEN
BETRIEB DES VEB KOMBINAT MESS- UND REGELUNGSTECHNIK
806 Dresden, Großenhainer Straße 1-5
Telefon 59910 · Telex 2287 pneuma dd

Elektrotechnik
EXPORT - IMPORT
VOLKSEIGENER AUSSENHANDELSBETRIEB
DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK
DDR - 102 BERLIN - ALEXANDERPLATZ
HAUS DER ELEKTROINDUSTRIE

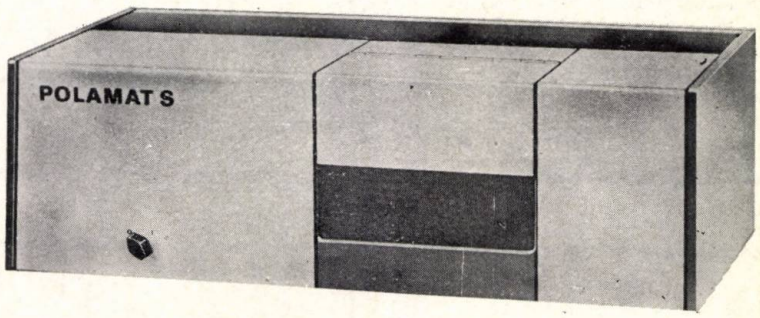
Informații pot fi obținute prin:
Biroul tehnico-comercial AHB—Elektrotechnik Ambasada R.D.G. din R.S.R.
Calea Dorobanților 14 București

PUBLICOM

CARL ZEISS
JENA

Introduceți proba—citiți valoarea de măsurare

A* = pentru determinări generale
S* = pentru determinarea zaharurilor



Este remarcabilă viteza de instituire a valorii măsurate a polarimetrelor noastre automate de rutină

POLAMAT A* și POLAMAT S*

Aceste aparate nu lucrează numai precis. Prin indicarea complet automatizată și rapidă a valorilor măsurate, crește considerabil productivitatea muncii la determinări cantitative a substanțelor optice active.

VEB Carl Zeiss JENA · DDR

Deutsche Demokratische Republik

GAZ CROMATOGRAFUL PERKIN ELMER MODEL F 33

Construcția de principiu a Modelului F33 cuprinde un cuptor și, la alegerea cumpărătorului, un programator liniar de temperatură, o gamă largă de amplificatoare de ionizare, dispozitive de măsură pneumatice și un bloc de analiză montat la partea superioară a cuptorului și care cuprinde un set complet de cromatografiere. Elementele componente ale blocului de analiză — injectoarele și detectoarele — sînt intersanjabile ceea ce înlesnește trecerea de la un sistem analitic pe altul, fără a fi necesară înlocuirea întregului bloc. Zona combinată de injecție/detectare permite realizarea unei bucle scurte de control a temperaturilor din injector și detector. Pot fi livrate detectoare cu ionizare în flacără sau cu captare de electroni, cu aceiași construcție perfecționată ca a celor folosite la Modelul F30 și Modelul F17 pentru realizarea nivelelor maxime de performanță. Semnalele de la detectoarele cu ionizare pot fi amplificate cu ajutorul unei game vaste de amplificatoare de ionizare de tipul creat de Perkin — Elmer; accesoriile de măsurare pneumatice — instrumentele de control al presiunilor și debitelor au o construcție modulată și permit orice mod de îmbinare care să satisfacă cu precizie cerințele analistului.

Cel mai important compartiment al noului aparat este blocul de analiză care cuprinde sistemul complet de cromatografiere în fază gazoasă — injectorul, coloana și detectorul, și care formează o construcție suspendată deasupra cuptorului, avînd coloanele sprijinite interior în jos.

Răcirea se realizează foarte simplu, prin ridicarea întregului bloc analizor pînă la o poziție fixă, care permite evacuarea rapidă a aerului. Mai există și o a doua poziție fixă, de blocare a analizorului în vederea înlesnirii înlocuirii coloanelor. În acest fel coloanele pot fi îndepărtate rapid de lîngă cuptorul fierbinte, grăbindu-se răcirea lor, iar punctele de îmbinare se regăsesc într-o poziție de acces optimă pentru operator.

Performanțele blocului injector/detector încălzit pot fi ilustrate prin cromatograma unui amestec de parafine pe care apar vîrfuri pînă la C_{54} la o rezoluție identică cu cea realizată pentru derivații cu un număr mai mic de atomi de carbon, ceea ce constituie o dovadă că nu apar pierderi de substanțe în timpul analizei.

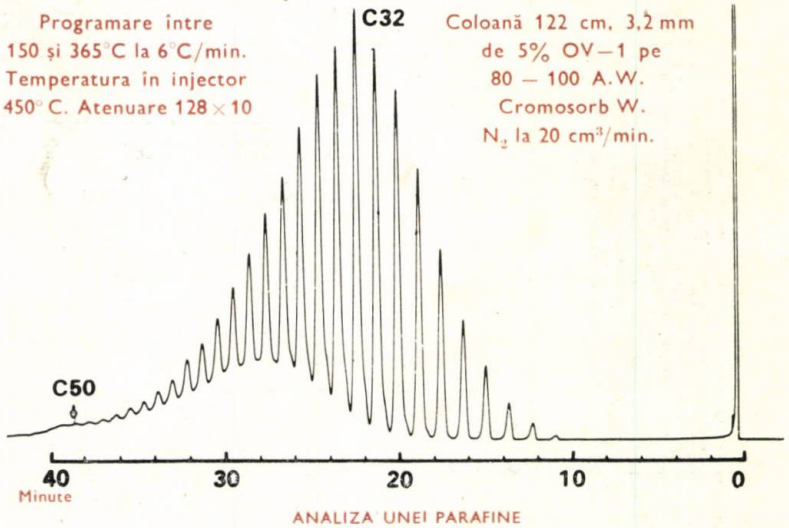
PERKIN ELMER GmbH
Rotenhofgasse 17
A-1100, Viena
Austria

2µl soluție 5% în hexan

Ceruri intermediare 150/155

Programare între 150 și 365°C la 6°C/min. Temperatura în injector 450° C. Atenuare 128 × 10

Coloană 122 cm, 3,2 mm de 5% OV—1 pe 80 — 100 A.W. Cromosorb W. N_2 la 20 cm^3/min.



ANALIZA UNEI PARAFINE

PUBLICOM

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITÉ

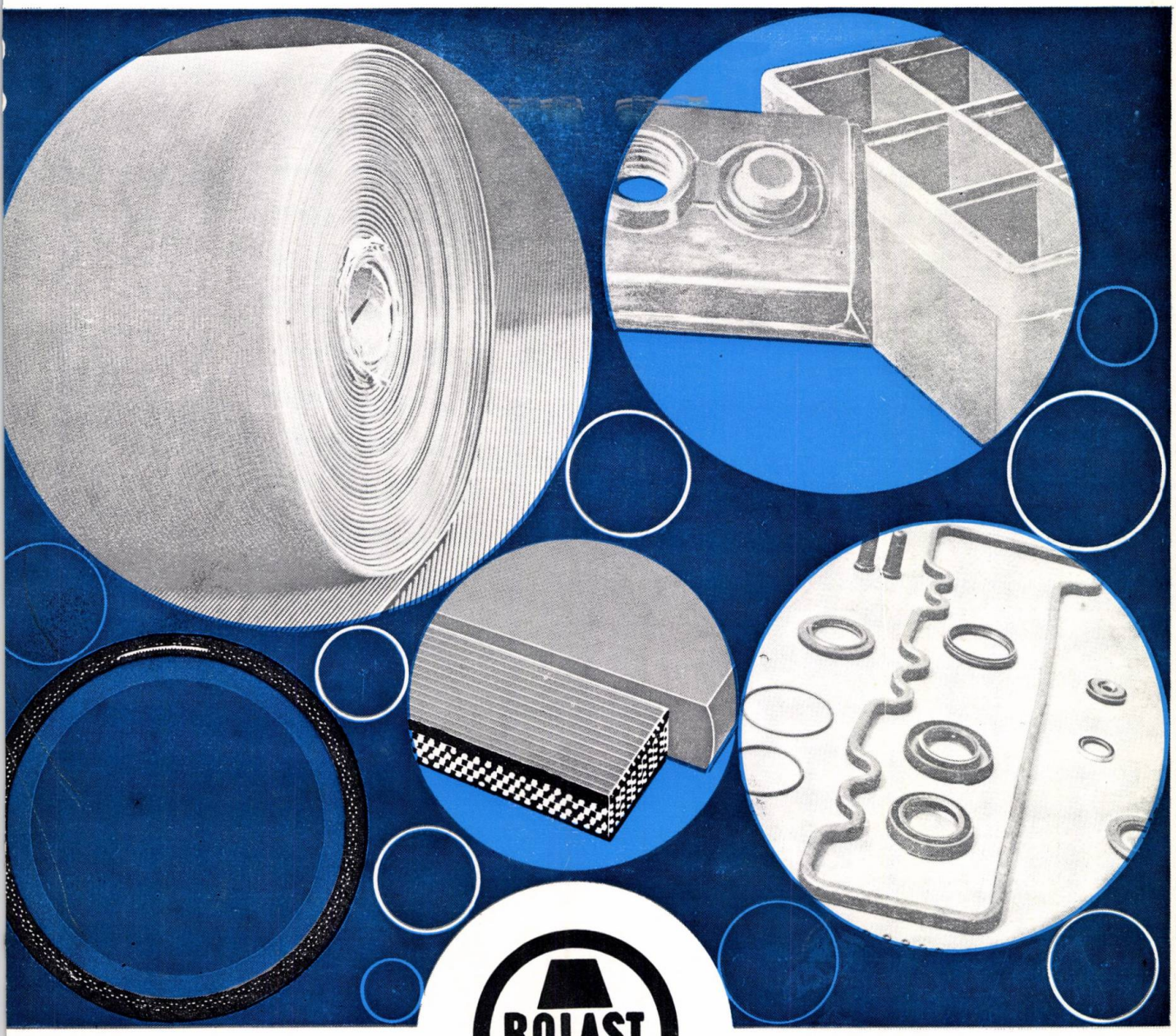
22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie Téléphone : 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr. : PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

✧ *Moderne* ✧ *Frappante* ✧ *Efficiente*

adresée au marché roumain en pleine évolution

COMBINATUL DE ARTICOLE TEHNICE DIN CAUCIUC • PITEȘTI

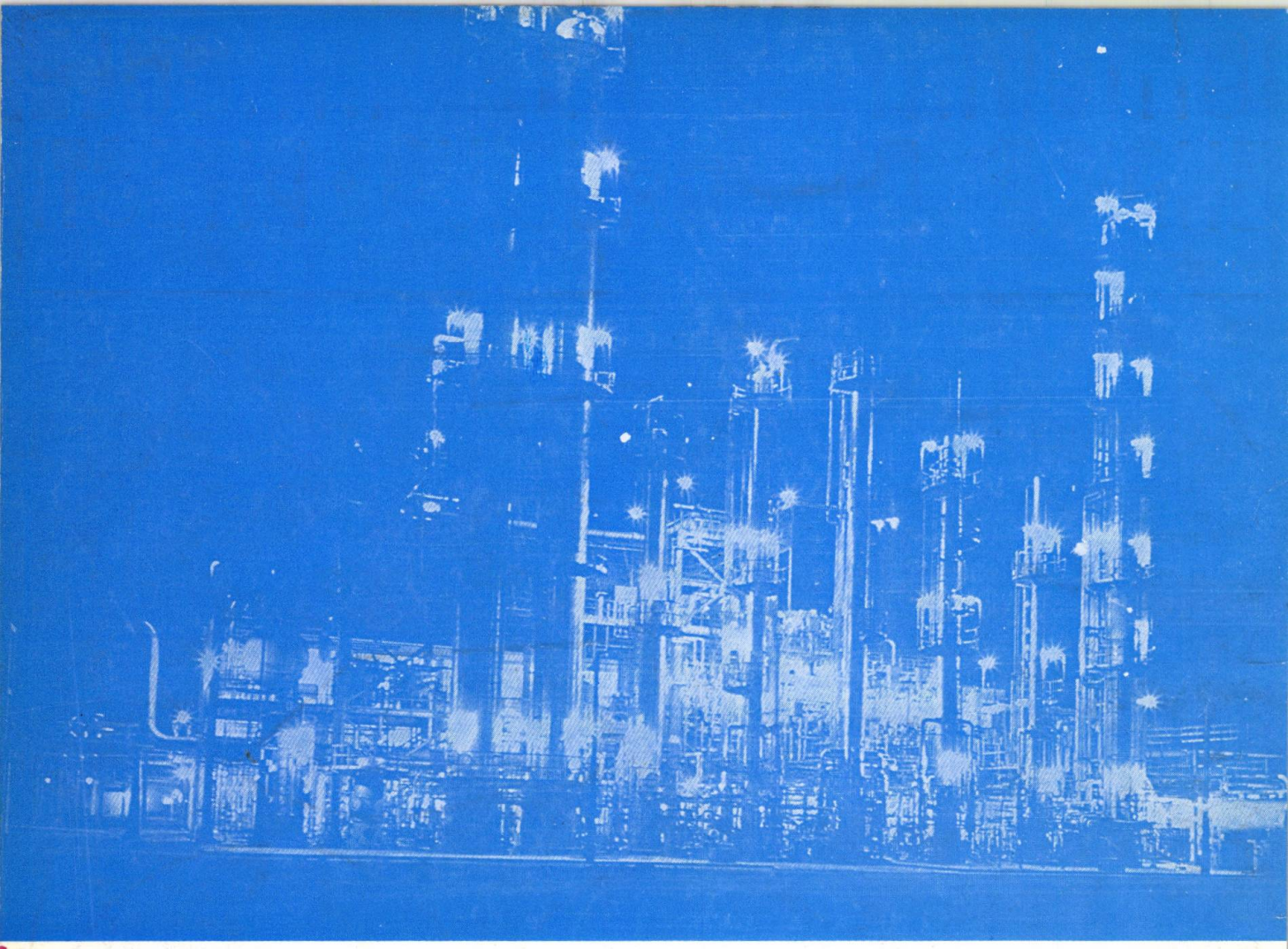


ROLAST
PITEȘTI

Str. Dobrogeanu Gherea nr. 82
Tel. 33377

produce:

- *Benzi transport cu cord de oțel*
- *Benzi cu inserție sintetică și textilă*
- *Curele late*
- *Plăci — covoare*
- *Pînze combine*
- *Furtune*
- *Manșoane radiator auto*
- *Garnituri presate*
- *Articole de ebonită*
- *Roți și valțuri cauciucate*
- *Articole confecționate*
- *Soluții — adezivi chituri*
- *Garnituri profilate compacte și buretoase*



CENTRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII ȘI PETROCHIMIE — PLOIEȘTI

prin unitățile sale: Combinatul petrochimic — Borzești, Combinatul petrochimic — Brazi, Combinatul petrochimic — Teleajen și rafinăriile: Ploiești, Cîmpina, Brașov, Dărmănești, Crișana

PRODUCE:

— Propilenă pentru:
  polimerizare;
  sinteze organice.
— Butadienă
— Etileniglicoli
— Anhidridă ftalică și maleică.
— Dimetiltereftalat.
— Fenol și acetonă.
— Clorură de colină.
— Polietilenă pentru:
  film;
  injecție;
  corpuri suflate;
  uz general.
— Policlorură de vinil
— Cauciuc sintetic CAROM
— Polistiren și copolimeri.
— Alcooli grași.
— Insecticide și fungicide.
— Acrilonitril.
— Cianură de sodiu.
— Cloroform tehnic.
— Derivați cloruraţi ai etanului și benzenului.
— Acid clorhidric tehnic.
— Hipoclorit de sodiu.
— Sodă caustică
— Hidrocarburi aromatice: (benzen, toluen și derivați ai xilenului)
— Benzină auto cu cifra octanică:
  CO/R 90
  CO/R 98
— Combustibil pentru turbocompresoare.
— Cocs de petrol.
— Negru de fum.
— Uleiuri pentru:
  motoare auto;
  locomotive Diesel.

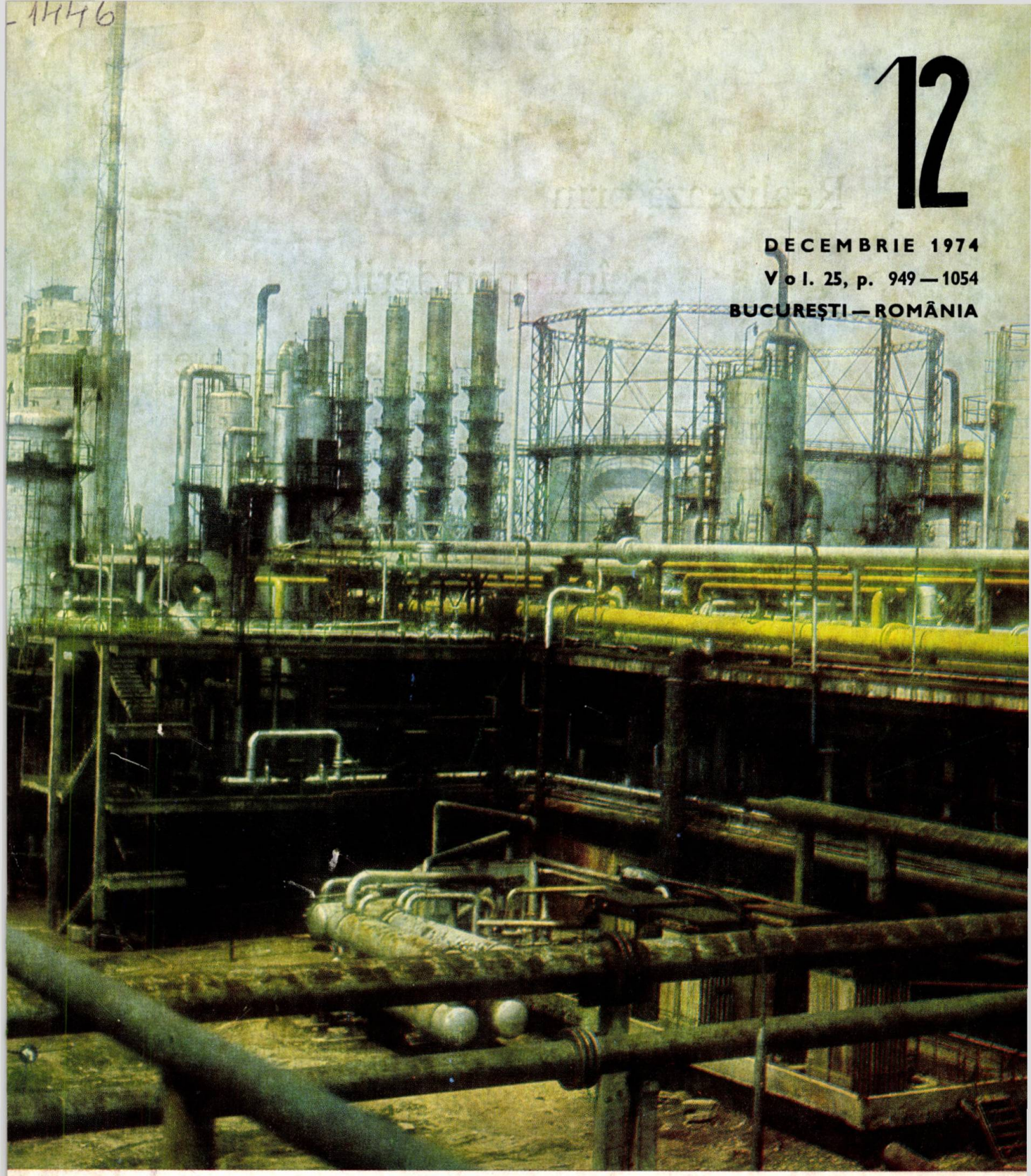
-1446

12

DECEMBRIE 1974

Vol. 25, p. 949—1054

BUCUREȘTI — ROMÂNIA



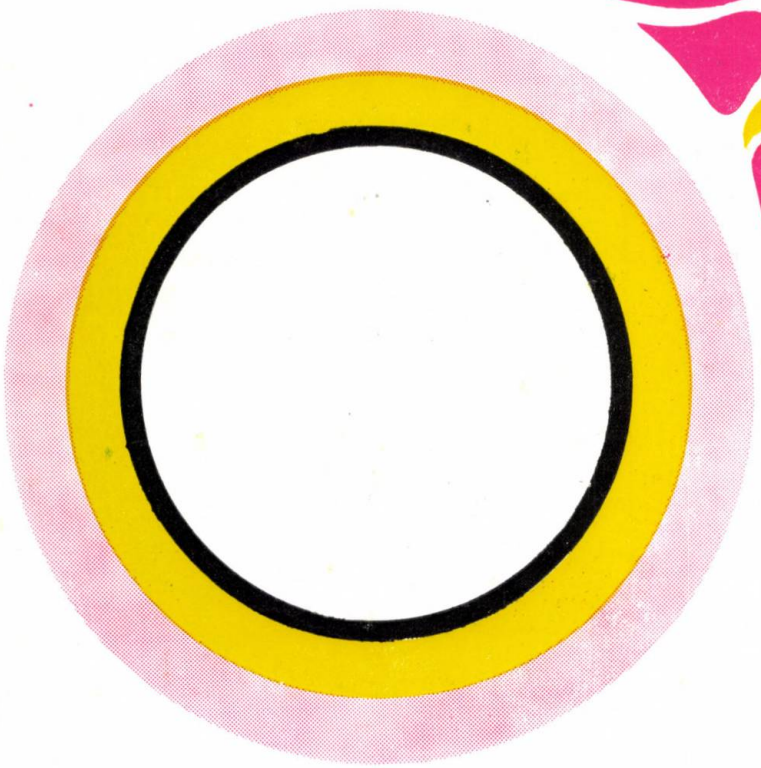
REVISTA DE CHIMIE

EDITATĂ DE
INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Realizează prin

întreprinderile

de specialitate



CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI

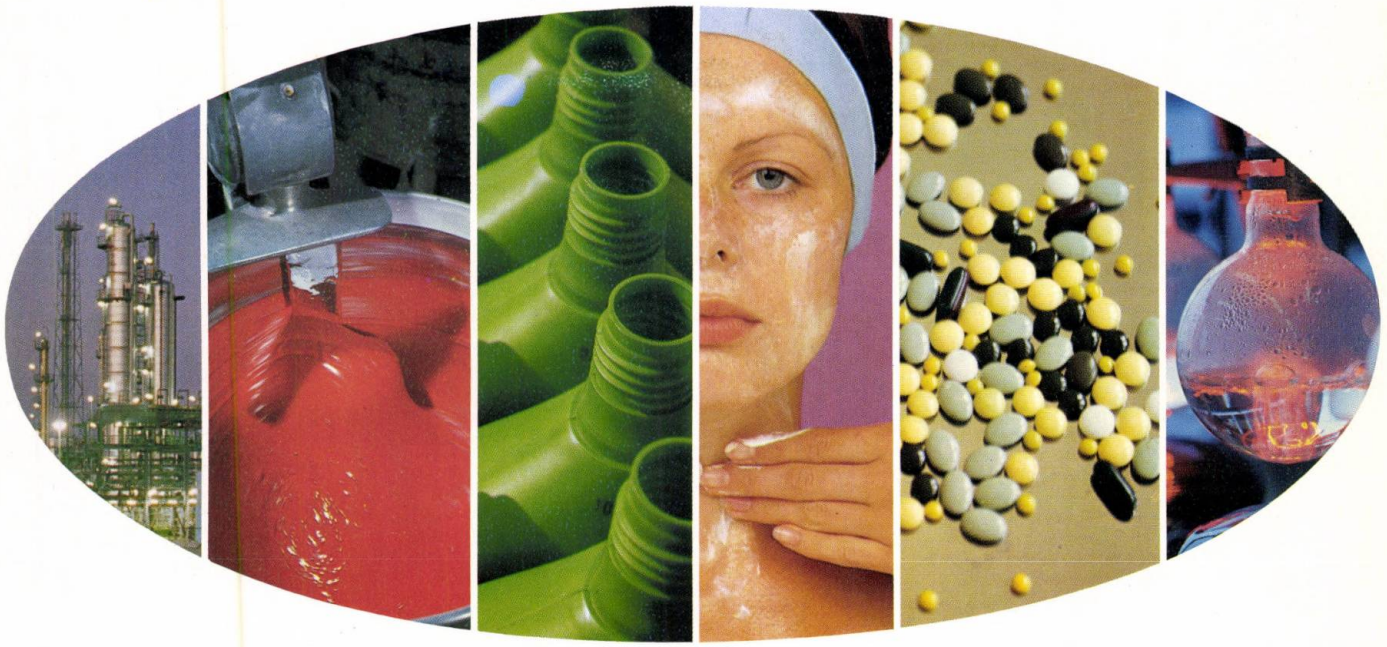
București — România
Bd. Ion Șulea nr. 309 Sector 4
Telefon: 43.35.50 Telex: 011.448

COLOROM — Codlea și SINTOFARM — București

Coloranți acizi, coloranți cromatabili, coloranți cationici pentru fibre poliacrilonitrilice, coloranți cationici, coloranți direcți, coloranți reactivi, coloranți de sulf, coloranți de cadă, azonaftoli, pigmenți organici, coloranți de semilînă, induline, nigrosine, coloranți anionici pentru piele și blănuri etc.

SINTEZA — Oradea

Pigmenți anorganici pentru industria de lacuri și vopsele, mase plastice și cerneluri poligrafice
Insecticide organo-fosforice pentru combaterea dăunătorilor din agricultură
Lacuri și vopsele
Produse chimice pentru industria farmaceutică



Largi domenii de aplicatie. Materii prime și auxiliare organice.

Henkel

Henkel & Cie GmbH · Sparte Organische Produkte · Dehydag-Produkte · D-4000 Düsseldorf 1 · Postfach 1100

Alcooli graşi

monoalcooli:
alcooli graşi puri şi chimici puri C_8-C_{22},
pe bază de uleiuri şi grăsimi naturale, primari neramificaţi nesaturaţi şi pari;
indicele de iod între 45 şi 170
dialcooli:
decaţndiol - 1.10, 12- hidroxistearilalcool.

Produşi ai alcoolilor graşi

cloruri alchidice;
alcooli graşi etoxilaţi/propionoxilaţi;
sulfaţi ai alcoolilor graşi şi sulfaţi eterici ai alcoolilor graşi;
(săruri de NH_4, Na, Li, Mg, trietanolamină);
esteri ai alcoolilor graşi;
alcooli Guerbet.

Produşi ai acizilor graşi

amine etoxilate;
amide ale acizilor graşi;
alcanolamide şi etoxialcanolamide ale acizilor graşi;
nitrili ai acizilor graşi;
esteri ai acizilor graşi, gliceride parţiale, trigliceride, esteri epoxidici ai acizilor graşi, trigliceride epoxi;
uleiuri de ricin, hidratate.

Produse speciale

compuşi de amoniu cuaternari şi amfoteri;
alginaţi, metilceluloze şi carboximetilceluloze.

Plastifianţi

adipaţi, monomeri şi polimeri;
esteri ai acizilor graşi;
esteri ai acizilor graşi şi trigliceride epoxidice;
ftalaţi;
sebacaţi, monomeri şi polimeri.

Dizolvanţi

hidronaftaline;
ciclohexanoli;
metilciclohexanoli.

Industria cosmetică

Substanţe de bază, emulgatori, factori de consistenţă şi componente uleioase pentru creme, loţiuni, geluri, substanţe de bază pentru preparate decorative, spumigene, unguenţi, materii pentru luciu perlat, materii de îngroşare şi stabilizatori de spumante pentru şampoane, spumante pentru băi şi duşuri. Produse de bază pentru loţiuni de păr. Preparate spumante pentru paste de dinţi. Substanţe de gonflare pentru soluţii apoase, emulsii si paste de dinţi.

Industria farmaceutică

Baze, emulgatori, factori de consistenţă şi componenţi uleïci pentru creme, loţiuni, geluri, mase supozitoare, materii de expandare, unsori pentru forme de turnare şi compuşi de întîrziere pentru tablete. Spumanţi pentru preparate de băi terapeutice, preparate de spălat părul şi întreţinere a dinţilor.

Industria chimică

Materii prime pentru producerea de detergenţi, umectanţi şi substanţe de dispersie, emulgatori, aditivi lubrifianţi, sinteze chimice. Intermediari şi materii prime pentru detergenţi şi curăţitori, auxiliari pentru textile, tratarea suprafeţelor metalice, pesticide, auxiliari pentru construcţii, şabloane cu întrebuinţare îndelungată, dizolvanţi pentru procese tehnice.

Industria materialelor plastice

Plastifianţi epoxi şi plastifianţi speciali pentru PVC şi alte materiale plastice. Mijloace de lubrifiere individuală şi combinată pentru materiale termoplastice şi duroplastice. Emulgatori pentru polimerizare, substanţe antibloc şi de lunecare pentru fabricarea de polietilenă.
Reducători şi stabilizatori de viscozitate, materii antistatice pentru ABS, materii de protejare împotriva aburirii.

Industria de lacuri şi vopsele

Antisedimentante, substanţe de îngroşare şi de tixotropie, substanţe de prevenire a scurgerii, umectanţi şi substanţe de dispersie, antispumanţi şi conservanţi, produse de aerare pentru sisteme olefine, substanţe de prevenire a dispersiei culorilor, antipeliculogene, substanţe de contopire, separare şi uscare, plastifianţi speciali şi epoxi, emulgatori pentru polimerizare, adezivi pentru lacuri poliuretanice.

Henkel

KPI. KL. R

Henkel & Cie GmbH · Sparte Organische Produkte · Dehydag-Produkte · D-4000 Düsseldorf 1 · Postfach 1100

Nr. 12
DECEMBRIE
VOL. 25
1974

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREŞTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

MÜSZAKI KÖNYVTÁRES 1883

Cuprins

* * *	949–952	Un eveniment de o excepţională însemnătate istorică — Congresul al XI-lea al Partidului Comunist Român. Cuvîntarea tovarăşei ELENA CEAUŞESCU rostită în deschiderea lucrărilor Secţiunii pentru cercetare ştiinţifică şi proiectare
F. M. ALBERT şi C. BORNAZ	953–955	Sinteza unor 1-alchil-4-feniletinil-4-piperidinoli
A. BLAGA, A. MAGYARI şi V. IANCU	956–960	Despre acidul izoftalic şi contribuţii la obţinerea lui
C. PÂRLOG, A. ALISTAR, D. SĂNDULESCU şi D. NEGOIU	961–970	Combinaţii coordinative cu azot molecular
I. IONESCU şi D. TURTOI	971–973	Proprietăţile de schimb anionic ale azotatului bazic de bismut, $[Bi(OH)_2NO_3]_4$ $BiO(OH)$, în condiţii dinamice
C. BALABAN şi GH. I. JINESCU	974–978	Studiul hidrodinamic al fazelor disperse în medii cu mişcare oscilantă. I. Particule în medii fluide neperturbate
V. LEIBER şi D. DAVID	979–986	Conducerea conversiei acetilenei cu un calculator electronic de proces
I. CIOLAN	987–990	Determinarea gradelor de libertate a utilajelor chimice
V. GH. VODĂ	991–994	Noi metode de verificare a normalităţii datelor experimentale aplicate în chimie
C. FIROIU	995–999	Depunerea galvanică a aliajelor de Ag — Cd. II. Cercetarea aliajelor depuse în diferite condiţii de lucru
T. BADEA şi I. A. ATANASIU	1000–1002	Comportarea electrochimică a oţelului inoxidabil 18/10 în soluţii de acid oxalic
G. MÂNDRU, A. MUNTEANU, E. POPESCU şi A. ZUDA	1003–1005	Aspecte privind influenţa tratamentului termic de sensibilizare şi a prelucrării la rece asupra comportării la coroziune a unui oţel inoxidabil austenitic de tip Cr — Mn — Ni
R. ZAMFIRACHE şi E. DACIN	1006–1009	Comportarea la deshidratare a nămolurilor provenite de la tratarea apelor reziduale din rafinării. II. Deshidratarea prin centrifugare.

CHIMIE ANALITICĂ

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI şi R. POPESCU	1010–1012	Contribuţii la determinarea structurii unor hidrocarburi aromatice din uleiuri prin spectrele de absorbţie în U.V.
GH. BALICA şi H. PÂRVĂNESCU	1013–1014	Contribuţii la dozarea spectrofotometrică a acidului *p*-aminobenzoic (vitamina H').
C. LUCA, GH. SEMENESCU şi C. NEDEA	1015–1019	Senzori electrochimici. I. Electrozi cu membrană lichidă pentru dozarea anionilor *p*-toluen sulfonat, NO_3^-, I^- şi ClO_4^-
J. DICK şi D. PÂRVU	1020–1025	Determinarea conductometrică a unor 2-amino-benzotiazoli-6-substituiţi, în mediu neapos
G. E. BAIULESCU şi T. CONSTANTINESCU	1026–1030	Aplicaţii preparative şi reacţii „in situ" prin cromatografie pe strat subţire în domeniul unor derivaţi β — piridinici naturali, în vederea obţinerii substanţelor standard cu şi fără ^{14}C
M. GEORGESCU, I. IORDACHE, R. LIPKOVICS şi M. NEAGOE	1030–1034	Determinarea *n*-parafinelor din petroluri şi motorine prin aductare cu uree şi cromatografiere. I

PROGRESE ÎN CHIMIE
1035

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
1037

DOCUMENTARE
1042

RECENZII
999, 1002, 1005

BREVETE
955, 960, 973, 978, 986

INDEX ALFABETIC PE AUTORI PE ANUL 1974
1047

INDEX ALFABETIC PE MATERII ŞI NOŢIUNI PE ANUL 1974
1048

CONTENTS

* * *

An event of extreme historical significance — the XI—the Congres of the Romanian Communist Party. Speach of comrade ELENA CEAUȘESCU at the opening meeting of the Scientific Research and Project Section. 949

F. M. ALBERT, C. BORNAZ

The Synthesis of some 1-Alkyl-4-phenyl-ethyl-4-piperidinols..... 953

A. BLAGA, A. MAGYARI, V. IANCU

About the Isophtalic Acid. Contributions to its Preparation 956

C. PÂRLOG, A. ALISTAR, D. SĂNDULESCU, D. NEGOIU

Coordinative Compounds with Molecular Nitrate 961

I. IONESCU, D. TURTOI

Anion Exchange Properties of the Basic Bismuth Nitrate $[Bi(OH)_2NO_3]_4 \cdot BiO(OH)$ under dynamic conditions 971

C. BALABAN, GH. I. JINESCU

The Hydrodynamics of the Disperse Phases into Media under oscillating Motion. I. Particles into Unperturbed Fluid Media 974

V. LEIBER, D. DAVID

Computer Control of the Acetylene Conversion Process 979

I. CIOLAN

Determination of the Freedom Degrees of the Chemical Equipments..... 987

V. GH. VODĂ

New Methods for the Normality Test of the Experimental Data in the Chemistry 991

C. FIROIU

Cathodic Deposition of Ag—Cd Alloys. II. Investigation of the Alloy Deposits in Various conditions 995

T. BADEA, I. A. ATANASIU

The Electrochemical Behaviour of the 18/10 Stainless Steel in Oxalic Acid Solutions 1000

G. MÂNDRU, A. MUNTEANU, E. POPESCU, A. ZUDA

Some Data about the Influence of Sensitizing Heat Treatmeng and Cold Working on the Corrosion Behaviour of the Austenitic Stainless Cr—Ni Steels..... 1003

R. ZAMFIRACHE, E. DACIN

The Dewatering Behaviour of the Sludges from the Refinery Waste Water Treatment Plants 1006

ANALYTICAL CHEMISTRY

N. MOȘESCU, G. KALMUȚCHI, R. POPESCU

Contributions to the Structure Analysis of some Aromatic Hydrocarbons in Lube Oils by the UV Absorption Spectra 1010

F. M. Albert, C. Bornaz: **Synthesis of some 1-Alkyl-4-phenyl-ethyl-4 piperidinoles**

The condensation of 1-methyl- 1-ethyl-, 1-n-propyl-, 1-allyl- anod 1-cyclohexyl-4-piperidones with phenyl acetylene in basic cathalysis led to the respectives 1-alkyl-4-phenylethynil-4-piperidinoles; the products were analysed by IR and MNR Spectra.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 953
D.K. 543.823.3

A. Blaga, A. Magyari, V. Iancu: **About the Isophtalic Acid. Contributions to its Preparation**

The authors investigated the possibilities to manufacture the iso-phtalic acid in Romania using raw materials largely available in the petroleum industry.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 956
D.K. 547.584

C. Pârlog, A. Alistar, D. Săndulescu, D. Negoiu: **Coordinative Compounds. with Molecular Nitrate**

The paper deals with a short review of both the well known and original issues in the field of the dinitrogen coordinative compounds. From the technological viewpoint the results are connected to both the possibility of activating elements under normal conditions, permitting the synthesis of some compounds of particular importance to the industry, and the possibility of storing gases in solids. From the theoretical viewpoint, the results are correlated to the mechanisms' investigation of the heterogen catalysis and pose particular problems in connection with the explanation of the bond-order element — coordinative combination.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 961
D.K. 546.386

I. Ionescu, D. Turtoi: **Anion Exchange Properties of the Basic Bismuth Nitrate $[Bi(OH)_2NO_3]_4BiO(OH)$ under Dynamic Conditions**

The basic bismuth nitrate — $(Bi(OH_2NO_3 . BiO(OH)$ — powder was mixed into a binder solution and then pelletised; after drying the authors investigated the anion exchange characteristics of the product dynamic conditions.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 971
D.K. 661.887.438: 661.183.12

C. Balaban, Gh. I. Jinescu: **The Hydrodynamics of the Disperse Phases into Media under Oscillating Motion. I. The Particles into Unperturbed Fluid Media**

The authors synthematized the relationships concerning the particle rates in continuous liquid and gaseous media wether an oscillatory action was present or not. The first part of the work deals with the hydrodynamic behaviour of the disperse particles in both continuous stagnant and flowing media; this serves as a base for the hydrodynamic research of the systems under oscillatory movement.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 974
D.K. 532.5

V. Leiber, D. David: **Computer Control of the Acetylene Conversion Process**

The paper deals with the computer control of the selective catalytic hydrogenation of the acetylenes contained in an ethylene — ethan flux resulted from the pyrolisis of petroleum fractions, by using a digital computer in real time. Taking in account both the technological restrictions of the process and the quality restrictions of the product, the themas of the controlled variable had been optimized by using decision charts (the objective function beeing the functionality optimisation of the catalyze reactors). Relying on the qualitative kinetic and thermodynamic investigation of the process the modell had been adapted to the actual possibilities of the process controlling and could replace successfully both the analytical and hybride models. The practical efficiency of the predictive optimized control had been pointed out.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 979
D.K.681.3: 547.314.2

I. Ciolan: **Determination of the Freedom Degrees of the Chemical Equipments**

The structure of an equipment is given by the project whilst the working conditions are etablisked by operation. The whole variety of the structures and working conditions might be represented by both dependent and independent variables. The independent variables reflect the freedom degrees of the given equipment or model. The number of freedom degrees had been established by using methods stemming from the law of mass and energy conservation; it serves for the modelling of both the equipment and the technological line including it.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 987
D.K. 66.02

V. Gh. Vodă: **New Methods for the Normality Test of the Experimental Data in the Chemistry**

The author presents some applications of the new normality test methods of the experimental data in respect with small and medium volume samples (Shapiro — Wilk and D'Agostino) After presenting the mechanisms of the practical application of these methods, the author gives some explanations with regard to the measurage of the $(Na_2O)_2$ into the aluminium hydrate.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 991
D.K. 543.06: 546.33'21

C. Firoiu: **Cathodic Deposition of Ag—Cd-Alloys. II. Investigation of the Alloys Deposits in Various Conditions**

The author investigated the influence of the various electrolysis conditions on the current yield, the composition hardness and appearance of the Ag—Cd alloy deposits yield from 15 sorts of cyanide electrolytes. By varying the current density and the silver-ion, cadmium-ion and free cyanide content of the electrolyte the author was able to obtain some alloys containing 20—95% Ag at yields varying from 41 to 100%.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 995
D.K. 621.357: 669.22'735

GH. BALICA, H. PÂRVĂNESCU

Contributions to the Spectrophotometric Analysis of the p-Aminobenzoic Acid 1013

C. LUCA, GH. SEMENESCU, C. NEDEA

Electrochemical Sensors I. Liquid Membrane Electrodes for the Determination of Anions: p-Toluen-Sulfonate, NO_3^- I^- and ClO_4^- 1015

J. DICK D. PÂRVU

Conductometric Determination of 6-substituted 2-Aminobenzothiazoles in Nonaqueous Media 1020

G.E. BAIULESCU, T. CONSTANTINESCU

Film Chromatography in the field of the Natural Pyridinic Derivates. Preparative Applications and Reactions ,,in situ'' aiming standard substances with and without ^{14}C 1026

M. GEORGESCU, I. IORDACHE, R. LIPKOVICS, M. NEAGOE

Chromatographic Determination of n-Paraffines in kerosene and gas oil through urea-adducts and chromatography 1030

T. Badea, I. A. Atanasiu: **The Electrochemical Behaviour of the 18/10 Stainless Steel in oxalic Acid Solutions**

Using the potentiostatic method the authors investigated the anodic and cathodic polarisation and the time-potential characteristics of the stainless steel 18/10 in both aerated and desaerated 10^{-2}, 10^{-1}, 0,5 and 1 N oxalic acid solution. The parametres of both the electrochemical corrosion and passivation pointed out the 1 N oxalic acid solution as the most aggressive. In the presence of oxygen the stainless steel 18/10 became passive after about 20 hour immersion in $< 0,5$ N solutions.

Rev.. Chim. **25** nr. 12, 1974, p. 1000
D.K 669.14.018.8:547.461.2

C. Luca, Gh. Semenescu, C. Nedea: **Electrochemical Sensors I. Liquid Membrane Electrodes for the Determination of Anions: p-toluen — sulfonate, NO_3^-, I^- et ClO_4^-**

The authors achieved a range of liquid membrane electrodes by applying nitrobenzen solutions of p-toluen-sulfonate, nitrate, iodide and, respectively, cetyl — dimethyl — benzil-ammonium — perchlorate solutions in nitrobenzen on charcoal or graphite supports. The electrode potential was influenced by the anion concentration in the aqueous solution.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, 1974, p. 1015
D.K. 541.135.5

J. Dick, D. Pirvu: **Conductometric Determination of 6-Substituted 2-Aminobenzothiazoles in Nonaqueons Media.**

The paper deals with the conductometric titration of some 6-substituted derivates of the 2-amine-benzothiazole class: the 2-amino-6-methyl-2-amino-6-chloro-and 2-amino-6-sulphoneamide-benzothiazole) in nonaqueons media (acetone, methyl-ethyl-cetone, cyclohexanone, ethanol, acetic acid) by using a solution of trichloreacetic acid (TCA) 0,05 N in the respectiv nonaqulous medium as titration solution

Rev. Chim. **25**, nr. 12 1974, p. 1020
D.K. 547.789.6:543.257.5

G. E. Baiulescu, T. Constantinescu: **Film Chromatography in the Field of the Natural Pyridinic Derivates. Preparative Applications and Reactions ,,in situ'' aiming standard substances with and without^{14} C.**

Vegetal materials obtained from certain specia of NICOTIANA or sorts of tabacco served to isolate by film chromatography (after L/L extraction or steam stripping) of pure NICOTINE (I), ANABASINE (III) and NORNICOTINE (IV); the COTININE (II), OXANICOTINE (V) and DIOXYNICOTINE had been obtained through oxydation „in situ" ofI (II — by photo- chemical reaction:; V and VI by oxydation at temperature with H_2O_2). The indentification has been achieved by the aid of chemical. reactions (after elution or directly ,,in situ'') and UV spectra.
Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 1026
D.K. 615.7:543.422.6

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Событие черезвычайного исторического значения – XI-ый Съезд Румынской Коммунистической Партии.
Речь тов. ЕЛЕНЫ ЧАУШЕСКУ на открытии работ Отдела по научному исследованию и проектированию. 949

Ф. М. АЛБЕРТ, К. БОРНАЗ

Синтез некоторых 1-алкил-4-фенилэтинил-4-пиперидинолов . .. 953

А. БЛАГА, А. МАГИАРИ, В. ЯНКУ

О изофталовой кислоте и возможности ее получения..... 956

К. ПЫРЛОГ, А. АЛИСТАР, Д. СЭНДУЛЕСКУ, Д. НЕГОЮ

Координативные комбинации с молекулярныи азоты..... 961

И. ИОНЕСКУ, Д. ТУРТОЙ

Свойства анионообмена основного азотата бисмута $[Bi(OH)_2\ NO_3]_4 \cdot BiO(OH)$ в динамических условиях 971

К. БАЛАБАН, Г. И. ЖИНЕСКУ

Гидродинамическое изучение дисперсных фаз в среде с колебающим движением. 1. Частички в флюидной среде без пертурбации.. 974

Ф. М. Алберт, К. Борназ: **Синтез некоторых 1-алкил-4-фенилэтинил-4-пиперидинолов**

Путем реакции по конденсации 1-метил,,1-этил-, 1-n-пропил-1-n-бутил, 1-алил — и 1-циклогексил-4-пиперидонов с фенилацетиленом в основном катализе получили 1-алкил-4-фенилэтинил-4-соответствующие пиперидинолы. Новые полученные составные изучали при помощи И. К. и Я. М. Р. спектрами

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974 p. 953
Д. К. 543.823.3

А. Блага, А. Магиари, В. Янку: **О изофталовой кислоте и возможности её получения**

Представлено изучение относительно возможности производства изофталовой кислоты в Румынии исходя из сырья, которое имеется в большом количестве в нефтяной промышленности.

Rev. Chim, **25**, nr. 12, 1974 p. 956
Д.К. 547.584

К. Пырлог. А. Алистар, Д. Сэндулеску, Д. Негою: **Координативные комбинации с молекулярныи азоты**

В работе приводится краткое описание результатов известных из литературы и оригинальные результаты в области динитроген-координативные комбинации. С технологической точки зрения, результаты зависят от возможности активации элементов в обычных условиях, для синтезирования особенно важных промышленных комбинации и возможности накопления ряда газов в твердые вещества. С теоретической точки зрения, полученные результаты могут быть коррелированы с изучением механизмов этерогенного катализа поднимая особые вопросы в связи с интерпретацией связи элемент-координативная комбинация.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974 p. 961
Д.К. 546.386

И. Ионеску, Д. Туртой: **Свойства анионообмена основного азотата бисмута $[Bi\ (OH)_2\ NO_3)_4 \cdot BiO\ (OH)$ в динамических условиях.**

Основной азотат бисмута $[Bi\ (OH)_2NO_3]_4 \cdot BiO\ (OH)$ в порошкообразном состоянии, смешали с раствором связующего вещества и гранулировали, после сушки продукта, изучили параметры ионообмена в динамических условиях.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974 p. 971
Д.К. 661.887.438:661.183.12

В. ЛАЙБЕР, Д. ДАВИД
Ведение процесса конверсии ацетилена при помощи калькулятора 979

И. ЧИОЛАН
Определение степени незанятости химического оборудования 987

В. Г. ВОДЭ
Новые методы по проверке нормальности опытных данных применяемых в химии 991

К. ФИРОЮ
Гальваническое отложение сплавов Ag-Cd. II. Исследование сплавов сделанных в различных условиях работы 995

Т. БАДЯ, И. А. АТАНАСИУ
Электрохимическое поведение нержавеющей стали 18/10 в растворе оксаловой кислоты 1000

К. МЫНДРУ, А. МУНТЯНУ, Е. ПОПЕСКУ, А. ЗУДА
Аспекты по влиянию термической обработки по чувствительности и холодной переработки на поведение при коррозии аустенитовой нержавеющей стали типа Cr—Mn-Ni. 1003

Р. ЗАМФИРАКЕ, Е. ДАЧИН
Поведение при дегидратации шламов полученных после обработки остаточной воды от нефтезаводов II 1006

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. МОШЕСКУ, Г. КАЛМУЦКИ, Р. ПОПЕСКУ
К вопросу определения структуры ряда ароматических углеводородов из масел путем У. Ф. абсорбционных спектров 1010

Г. БАЛИКА, А. ПЫРВЭНЕСКУ
О спектрофотометрическом дозирование р-аминобензоловой кислоты (витамин H′) 1013

К. ЛУКА, Г. СЕМЕНЕСКУ, К. НЕДЕА
Электрохимические сензоры. I. Электроды с жидкой мембраной для дозирования анионоа р-толуола сульфонат IO_3^-, Г и ClO_4^- .. 1015

Ж. ДИК, Д. ПЫРВУ
Кондуктометрическое определение ряда замещенных в неводной среде II 1020

Г. Е. БАЮЛЕСКУ, Т. КОНСТАНТИНЕСКУ
Подготовительные применения и реакции «в ситу» путем хроматографии на тонком слое в области ряда β-пиридиновых, естественных производных ввиду получения стандартных веществ с или без ^{14}C. 1026

М. ДЖЕОРДЖЕСКУ, И. ИОРДАКЕ, Р. ЛИПКОВИЧ, М. НЯГОЕ
Определение *n*-парафинов из нефти и моторина путем разбавления мочевиной и хроматографированием I 1030

К. Балабан, Г. Н. Жинеску: **Гидродинамическое изучение дисперсных фаз в среде с колебающим движением. I. Частички в флюидной среде без пертурбации.**

В работе систематизируются отношения для скорости частичек в средах постоянно жидких и газообразных в присутствие и отсутствие пертурбационного, вибрационного действия в непрерывной среде. В первой части анализируется гидродинамическое поведение дисперсных частичек в средах непрерывно застойных и в текучести, непертурбированных, служащих в качестве основы для изучения гидродинамики в присутствии колебаний.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974 p. 974
Д.К. 532.5

В. Лайбер, Д. Давид: **Ведение процесса конверсии ацетилена при помощи калькулятора.**

В статье описывается способ регулировки процесса по каталическому селективному гидрогенированию ацетиленов из потока этилен-этан получаемый из пиролиза нефтяных фракий путем числового калькулятора в реальное время. Учитывая технологические ограничения процесса, а также качественные по продукту, темы регулируемых переменных оптимизируются на основе ряда таблиц решений, функция-объектив являясь оптимизация функциональности каталитических реакторов. На основе кинетических качественных и термодинамических изучений процесса, модель приспособляется к реальной возможности по регулировке процесса и может успешно заменить аналитические модели. Указывается практическая эффективность такой предупредительной оптимизированной регулировки.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974 p. 979
Д.К. 681.3:547.314.2

И. Чиолан: **Определение степени незанятости химического оборудования.**

Структура химического оборудования устанавливается проектированием, а режим работы оперативностью. Разновидность структуры и режимов работы представлены при помощи ряда переменных зависимых или независимых. Независимые, — это степень незанятости оборудования или соответствующей модели. Цифру степени незанятости определяют простым методом при помощи закона сохраняется массы и энергии. Применяются при моделировании оборудования и ансамбля где оно работает.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974 p. 987
Д.К. 66.02

В. Г. Водэ: **Новые методы по проверке нормальности опытных данных применяемых в химии.**

В работе приводятся несколько применений ряда новых тестов по проверке нормальности опытных данных для образцов малого и среднего объёма (тесты Шапиро-Виек и Д. Агостин). После описания механизмов применения этих способов, даются объяснения относительно проведения некоторых измерений по $(Na_2O)_2$ в гидроксиде алюминия.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974 p. 991
Д.К. 543.06:546.331.21

К. Фирою: **Гальваническое отложение сплавов Ag-Cd. II. Исследование сплавов сделанных в различных условиях работы.**

Исследовали влияние условий работы на композицию, выход тока, твердости и вида сплавов Ag-Cd отложенных из 15 электролитов на цианистой основе. Изменяя плотность тока, концентрацию ионов серебра и кадмия в электролите и концентрацию свободного цианида можно получить смеси с содержанием серебра от 20—95% с выходом между 41—100%

Rev. Chim, **25**, nr. 12, 1974 p. 995
Д.К. 621.357:669.22′735

Т. Бадя, И. А. Атанасиу: **Электрохимическое поведение нержавеющей стали 18/10 в растворе оксаловой кислоты.**

Изучение анаодной, катодной поляризации и потенциал время показывает для нержавеющей стали 18/10 10^{-2}, 10^{-1}, 0,5 и 1N в растворе оксаловой кислоты были проведены потенциостатическим методом. Электрохимические параметры коррозии и пассивации указывают что раствор 1N оксаловой кислоты является немного агрессивным. В присутствие кислорода, нержавеющая сталь 18/10 пассивизируется после около 20 часов погружения в раствор $\leqslant$0,5 И.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974 p. 1000
Д.К. 669.14.018.8:547.461.2

К. Лука, Г. Семенеску, К. Недеа: **Электрохимические сензоры. 1. Электроды с жидкой мембраной для дозирования анионов р-толуола сульфонат, NO_3^- I^- и ClO_4^-**

Реализуется ряд электродов с жидкой мембраной состоящие из раствора сульфонированного р-толуола, азотата, иодита и соответственно перхлората цетила диметила бензила аммония, в нитробензоле, на подложке растительного угля или графита. Потенциал этих электродов за висит от концентрации этих анионов в водном растворе.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974 p. 1015
Д.К. 541.135.5

Ж. Дик, Д. Пырву: **Кондуктометрическое определение ряда замещенных в неводной среде.**

Приводится дозирование ряда веществ из серии 2-амино-бензотиазолов замещенных в позиции -6, а именно: 2-амино-6-метил-,2-амино-6-метокси-2,-амино-6-хлор и 2-амино-6-сулфонамидо-бензотиазол, в качестве, основ, кондуктометрическим методом, в неводной среде: метил-этил-цетон, ацетон, циклогексанон, этанол, уксусная кислота. В качестве титрированного раствора использовали раствор 0,05 N трихлорукусусную кислоту (ТСА) в соответствующей неводной среде.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974 p. 1020
Д.К. 547.789.6:543.257.5

Г. Е. Баюлеску, Т. Константинеску: **Подготовительные применения и рекации «в ситу» путём хроматографии на тонком слое в области ряда β-пиридиновых, естественных производных в виду получения стандартных веществ с или без ^{14}C.**

Растительные материалы происходящие из некоторых видов Никотианы, или видов табака, помогли изолировать в чистом виде (после экстрагирования / или путём вовлечения водным паром), путём подготовительной Х.Т.С. никотин (I)ц, анабасин (III) и норникотин (IV), котинин (II), оксиникотин (VI) и диоксиникотин (VI) полученные путём окисления «в ситу» I и II (путём фотохимической реакции, а V и VII в теплоте с H_2O_2). Идентичность этих составных доказана реакциями (после элюции или, непосредственно «в ситу» путём Х.Т.С) или У. Ф. спектре.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974 p. 1026
Д.К. 615.7:543.422.6

INHALT

* * *

Ein Erreignis von ausserordentlichen historischen Bedeutung – Der XI. Parteitag der Rumänischen Kommunistischen Partei. Rede der Genossin ELENA CEAUȘESCU bei der Eröffnung der Arbeiten in der Abteilung für wissenschaftliche Forschung und Entwurfstätigkeit. **949**

F. M. ALBERT, C. BORNAZ

Synthese einiger 1-Alkyl-4-Phenyläthyl-4-Piperidinole **953**

A. BLAGA, A. MAGYARI, V. IANCU

In bezug auf die Isophthalsäure und Beiträge zu ihrer Gewinnung.... **956**

C. PÂRLOG, A. ALISTAR, D. SĂNDULESCU, D. NEGOIU

Koordinative Verbindungen mit Molekularstickstoff **961**

I. IONESCU, D. TURTOI

Anionenaustausch-Eigenschaften des basischen Wismutnitrats $[Bi(OH)_2NO_3]_4 \cdot BiO(OH)$ unter dynamischen Bedingungen **971**

C. BALABAN, GH. I. JINESCU

Hydrodynamische Untersuchung des Dispersionsphasen in Medien mit Schwingbewegung .I. Partikel in fluiden, ungestörten Medien **974**

V. LEIBER, D. DAVID

Steuerung des Konversionsprozesses der Azetylene durch einen Automatrechner **979**

I. CIOLAN

Bestimmung der Freiheitsgrade der chemischen Ausrüstungen **987**

V. GH. VODĂ

Neue Methoden zur Überprüfung der Normalität der, in der Chemie angewandten Experimentaldaten **991**

C. FIROIU

Galvanische Absetzung der Legierungen Ag–Cd .II. Untersuchung der, unter verschiedenen Arbeitsbedingungen abgesezten Legierungen **995**

T. BADEA, I. A. ATANASIU

Elektrochemisches Verhalten des rostfreien Stahls 18/10 in Oxalsäure-Lösungen **1000**

G. MÂNDRU, A. MUNTEANU, E. POPESCU, A. ZUDA

Aspekte in bezug auf den Einfluss der Wärmebehandlung für Sensibilisierung und der Kaltbearbeitung auf das Korrosionsverhalten eines rostfreien Austenitstahls, Typ Cr–Mn–Ni **1003**

R. ZAMFIRACHE, E. DACIN

Dehydrationsverhalten des, bei der Behandlung der Raffinerieabwässer anfallenden Schlamms. II. **1006**

ANALYTISCHE CHEMIE

N. MOȘESCU, G. KALMUȚCHI, R. POPESCU

Beiträge zur Strukturbestimmung einiger aromatischen Kohlenwasserstoffen in Ölen durch Ultraviolett-Absorbtionsspektren **1010**

F. M Albert, C. Bornaz: **Synthese einiger 1-Alkyl-4-Phenyläthyl-4-Piperidinole**

Durch die Kondensierungsreaktion des 1-Methyl, 1-Äthyl, 1-n-Prophyl-1-n-Buthyl, 1-Alyl und 1-Zyklohexyl-4-Piperidine mit Phenylazetylen in basischer Katalyse wurden entsprechende 1-Alkyl-4-Phenylätyl-4-Piperidinole erzielt. Die neuen Verbindungen wurden mit Hilfe der Infrarotspektren und Kernmagnetresonanz untersucht.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 953
D.K. 543.823.3

A. Blaga, A. Magyari, V. Iancu: **In bezug auf die Isophthalsäure und Beiträge zu ihrer Gewinnung**

Es wurden die Herstellungsmöglichkeiten der Isophthalsäure in Rumänien untersucht. Ausgegangen wurde dabei von einem Rohstoff, der in grossen Mengen in der Erdölindustrie anfällt.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 956
D.K. 547.584

C. Pârlog, A. Alistar, D. Săndulescu, D. Negoiu: **Koordinative Verbindungen mit Molekularstickstoff**

Die Verfasser geben einen Überblick über die in der Fachliteratur bekannten Ergebnisse und die Originalergebnisse im Bereich der koordinativen Dinitrogenverbindungen. Vom technologischen Standpunkt sind die Ergebnisse an die Aktivierungsmöglichkeiten der Elemente unter gewöhnlichen Bedingungen, um Verbindungen von besonderer industrieller Bedeutung zu synthetisieren, sowie an die Möglichkeiten gebunden, Gase in festen Stoffen zu speichern. Vom theoretischen Standpunkt aus, können die Ergebnisse mit den Untersuchungen der Vorgänge heterogener Katalysevorgänge korreliert werden, wobei besondere Probleme der Interpretation einer Bindung von Element und koordinativer Kombination aufgeworfen werden.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 961
D.K. 546–386

I. Ionescu, D. Turtoi: **Anionenaustausch-Eigenschaften des basischen Wismutnitrats $[Bi(OH)_2NO_3]_4 \cdot BiO(OH)$ unter dynamischen Bedingungen**

Das basische Wismutnitrat $[Bi(OH)_2NO_3]_4 \cdot BiO(OH)$ in pulverförmigem Zustand, wurde mit einer Bindeflüssigkeit vermischt und gekörnt. Nach der Trocknung wurden die Parameter des Inonenaustausches unter dynamischen Bedingungen untersucht.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 971
D.K. 661.887.438:661.183.12

C. Balaban, Gh. I. Jinescu: **Hydrodynamische Untersuchung der Dispersionsphasen in Medien mit Schwingbewegung .I. Partikel in fluiden, ungestörten Medien**

Es werden die Beziehungen für die Geschwindigkeit der Partikel in flüssigen und gasförmigen, kontinuierlichen Medien, in Abwesenheit und Anwesenheit störender Schwingbewegungen des kontinuierlichen Mediums systematisiert. Im ersten Teil wird das hydrodynamische Verhalten der dispergierten Partikel in kontinuierlich stagnierten und fliessenden, ungestörten Medien analysiert. Auf dieser Grundlage wird die Hydrodynamik unter Bedingungen einer Schwingbewegung untersucht.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 974
D.K. 532.5

V. Leiber, D. David: **Steuerung des Konversionsprozesses der Azetylene durch einen Automatrechner**

Die Verfasser beschreiben die Steuerungsweise eines Prozesses der katalytischen selektiven Hydrierung der Azetylene im Äthylen-Äthan-Fluss, als Ergebnis der Pyrolyse von Erdölfraktionen mit Hilfe eines nummerischen Rechners in Realzeit. In Anbetracht der technologischen Restriktionen des Prozesses und der qualitativen Voraussetzungen des Erzeugnisses werden die Themen der gesteuerten Variablen, aufgrund von Entschliessungstabellen optimisiert. Dabei wird auf eine Optimalgestaltung des Betriebs katalytischer Reaktoren abgezielt. Aufgrund der kinetischen und thermodynamischen Qualitätsuntersuchungen, wird das Modell den realen Möglichkeiten einer Prozesssteuerung angepasst und kann mit Erfolg die analytischen oder hybriden Modelle ersetzen. Es wird auf die praktische Wirksamkeit dieses Vorgangs hingewiesen.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 979
D.K. 681.3:547.314.2

I. Ciolan: **Bestimmung der Freiheitsgrade der chemischen Ausrüstungen**

Die Struktur der chemischen Anlagen wird durch Projektieren und die Betriebsweise durch Operieren festgelegt. Die Varietät der Struktur und der Betriebsweise wird mit Hilfe abhängiger oder unabhängiger Variablen dargestellt. Die unabhängigen sind die Freiheitsgrade der betreffenden Ausrüstung oder des entsprechenden Modells. Die Zahl der Freiheitsgrade wird durch eine einfache Methode mit Hilfe des Gesetzes der Erhaltung der Masse und Energie bestimmt. Sie dient zur Modellierung der Ausrüstungen und der gesamten Betriebsanlage.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 987
D.K. 66.02

V. Gh. Vodă: **Neue Methoden zur Überprüfung der Normalität der, in der Chemie angewandter Experimentaldaten**

Es wird die Anwendung neuer Teste zur Überprüfung der Normalität experimenteller Daten für kleine und mittelgrosse Proben (Teste Shapiro-Wilk und D'Agostine) dargelegt. Nach der Beschreibung des Anwendungsvorgangs dieser Verfahren werden Anwendungsbeispiele für Messungen des $(Na_2O)_2$ in Aluminiumhydroxyd angeführt.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 991
D.K. 543.06:546.33'21

C. Firoiu: **Galvanische Absetzung der Legierungen Ag—Cd .II. Untersuchung der, unter verschiedenen Arbeitsbedingungen abgesetzten Legierungen**

Der Verfasser untersuchte den Einfluss der Arbeitsbedingungen auf Zusammensetzung, Stromausbeute, Härte und Aussehen der, aus 15 Elektrolyte auf Zyanbasis abgesetzten Ag—Cd-Legierungen. Durch eine Veränderung der Stromdichte, Konzentration der Silber- und Kadmiumionen im Elektrolyt und der Konzentration des freien Zyanids können Legierungen mit einem Silbergehalt zwischen 20—95% mit einer Ausbeute von 41—100% erzielt werden.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 995
D.K. 621.357: 669.22'735

GH. BALICA, H. PÂRVĂNESCU

Beiträge zur spektrophotometrischen Dosierung der *p*-Aminobenzoilsäure (Vitamin H') 1013

C. LUCA, GH. SEMENESCU, C. NEDEA

Elektrochemische Sensoren .I. Elektroden mit flüssiger Membrane für die Bestimmung der Anionen des sulfonierten *p*-Toluols, NO_3^-, I^- und ClO_4^- 1015

J. DICK D. PÂRVU

Konduktometrische Bestimmung einiger 2-Amino-Benzothiazol-6-Substituenten in wasserlosem Medium 1020

G. E. BAIULESCU, T. CONSTANTINESCU

Präparative Anwendungen und Reaktionen „in situ" durch Dünnschicht-chromatographie im Bereich einiger natürlichen Pyridin-Derivate im Hinblick auf die Gewinnung von Standardstoffen mit und ohne ^{14}C 1026

M. GEORGESCU, I. IORDACHE, R. LIPKOVICS, M. NEAGOE

Bestimmung der n-Paraffine in Leucht- und Gasölen durch Adduktion mit Harnstoff und Chromatographie .I. 1030

* * *

**Un événement d'une importance historique exceptionelle — le XI-ème Congres du Parti Communiste Roumain.
Discours de camarade ELENA CEAUŞESCU à l'ouverture des travaux de la Section pour la recherche scientifique et projection. 949**

F. M. ALBERT, C. BORNAZ

La synthèse de certains 1-alkyle-4-phényl-éthyle-4-pipéridinoles 953

A. BLAGA, A. MAGYARI, V. IANCU

Sur l'acide iso-phtalique. Contributions à sa fabrication 956

C. PÂRLOG, A. ALISTAR, D. SĂNDULESCU D. NEGOIU

Combinations coordinatives à azote moléculaire. 961

I. IONESCU, D. TURTOI

Propriétées d'èchange anionique du nitrate basique de bismuth $[Bi(OH)_2 NO_3]_4 \cdot BiO(OH)$ dans la conditions dinamique 971

C. BALABAN, GH. I. JINESCU

L'étude de la hydrodynamique des phases disperses dans milieux en mouvement oscillatoire II. Particles dans les milieux fluides non-perturbés.... 974

T. Badea, I. A. Atanasiu: **Elektrochemisches Verhalten des rostfreien Stahls 18/10 in Oxalsäure Lösungen**

Untersuchungen der anodischen, katodischen und potential-zeitlichen Polarisation, für den rostfreien Stahl 18/10 in gelüfteten und entlüfteten Lösungen von 10^{-2}, 10^{-1}, 0,5 und 1 N Oxalsäure erfolgten durch die potentiostatische Methode. Die elektrochemischen und Krrosions- und Passivierungsparameter weisen die Lösung von 1 N Oxalsäure als das aggressivste Mittel aus. In Anwesenheit von Sauerstoff passiviert der rostfreie Stahl 18/10 nach etwa 20 Stunden Eintauchen in Lösungen mit $\leqslant 0{,}5$ N.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 1000
D.K. 669.14.018.8:547.461.2

C. Luca, Gh. Semenescu, C. Nedea: **Elektrochemische Sensoren .I. Elektroden mit flüssiger Membrane für die Bestimmung der Anionen des sulfonierten p-Toluols, NO_3^-, I^- und ClO_4^-**

Entwickelt wurde eine Reihe von Elektroden mit flüssiger Membrane, gebildet aus Lösungen von sulfoniertem p-Toluol, Nitrat, Jodid bzw. Zetyl-Perchlorat, Dimethyl, Benzyl, Ammonium, in Nitrobenzol, auf Holzkohlen- oder Graphiträger. Das Potential dieser Elektroden ist von der Konzentration dieser Anionen in wässriger Lösung abhängig.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 1015
D.K. 541.135.5

J. Dick, D. Pârvu: **Konduktometrische Bestimmung einiger 2-Amino-Benzothiazol-6-Substituenten in wasserlosem Medium**

Es wird die Bestimmung einiger Substituenten der Reihe 2-Amino-Benzothiasole, die in der 6-Stellung substituiert wurden, dargelegt und zwar: 2-Amino-6-Methyl, 2-Amino-6-Metoxy-, 2-Amino-6-Chlor und 2-Amino-6-Sulfon-Amido-Benzothiazol, als Basen, durch die konduktometrische Methode in wasserlosem Medium: Azeton, Methyl-Äthyl-Keton, Zyklohexanon, Äthanol, Essigsäure. Als Titrationslösung wurde 0,05 N Trichlor-Essigsäure im betreffenden wasserlosen Medium verwendet.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 1020
D.K. 547.789.6:543.257.5

G. E. Baiulescu, T. Constantinescu: **Präparative Anwendungen und Reaktionen „in situ" durch Dünnschichtchromatographie im Bereich einiger natürlichen Pyridin-Derivate im Hinblick auf die Gewinnung von Standardstoffen mit und ohne ^{14}C.**

Pflanzliche Stoffe aus gewissen Arten von Nicotina oder Tabak dienten zur Abtrennung, in reinem Zustand (nach Flüssig-Flüssig-Extraktion oder Dampfabtreiben), durch Dünnschichtchromatographie von Nicotin (I), Anabasin (III) und Nornicotin (IV), Cotinin (II), Oxynicotin (V) und Dioxynicotin (VI), wobei I durch Oxydation „in situ" (II durch photochemische Reaktion und V und VI mit warmem H_2O_2) gewonnen wurden. Die Verbindungen wurden durch Reaktion (nach Elution oder unmittelbar „in situ" durch Dünnschichtchromatographie) und spektral in Ultraviolett nachgewiesen.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p.1026
D.K. 615.7:543.422.6

SOMMAIRE

F. M. Albert, C. Bornaz: **La synthèse de certains 1-alkyle-4-phényléthynile-4-pipéridinoles**

Les 1-alkyle-4-phényléthynile-4-pipéridinoles ont été synthetisés par la condensation en catalyse basique avec phényl-acetilène de 1-méthyle, 1-éthyle-, 1-n-propyle-, 1-m-butile, 1-allile-et la 1-cyclohéxyle-4-pipéridine; les produits ont été identifiés par les spèctres en IR et par RMN.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 953
C.D. 543.823.3

A. Blaga, A. Magyari, V. Iancu: **Sur l'acide iso-phtalique — Contributions à sa fabrication**

On a étudié les possibilitées de fabriquer l'acide isophtalique en Roumanie à partir d'une matière première largement disponible dans l'industrie du pétrole.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 956
C.D. 547.584.

C. Pârlog, A. Alister, D. Sandulescu, D. Negoiu: **Combinations coordinatives à azote moléculaire**

On presente une succinte revue des résultats connus par la littérature ainsi que des résultats originaux obtenus dans le domaine des combinations dinitrogen-coordinatives. Du point de vue téchnologique les resultats sont reliés à la possibilité d'activér les élements en conditions normales afin de synthetiser des combinations d'une importance industrielle majeure et aussi à la possibilité d'enmagasiner des gases dans des solides. Du point de vue théorique il est possible de correler les résultats à l'étude du méchanisme de la catalyse hétérogène, car ils posent des importantes problèmes liées à l'interprétation de la liaison élement — combination coordinative.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 961
C.D. 546.386

I. Ionescu, D. Turtoi: **Les proprietées d'échange anionique du nitrate basique de bismuth — $[Bi(OH)_2NO_3]_4 \cdot BiO$ (OH) — en régime dynamique.**

On a englobé le nitrate basique de bismuth $[Bi(OH)_2 NO_3] \cdot BiO$ (OH) pulvérulent dans une solution liante et la granulé; après le séchage des granules on a étudié les paramètres d'échange anionique de celles-ci en regime dynamique.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 971
C.D. 661.887.438:661.183.12

V. LEIBER, D. DAVID

Le contrôle de la conversion des acétylènes par un calculateur de processus.... 979

I. CIOLAN

Détérmination des degrées de liberté de l'outillage chimique 987

V. GH. VODĂ

Nouvelles méthodes pour le contrôle de la normalité des données expérimentales dans la chimie 991

C. FIROIU

Déposition galvanique des alliages Ag Cd. II. Étude des alliages deposés 995

T. BADEA, I. A. ATANASIU

Le comportement èlectrochimique des aciers inoxydables 18/10 en solutions d'acide oxalique 1000

G. MÎNDRU, A. MUNTEANU, E. POPESCU, A. ZUDA

Quelques données sur l'influence du traitement thérmique de sensibilisation et de l'usinage à froid sur le comportement à la corrosion des aciers inoxydables austenitiques du type Cr-Mn-Ni..... 1003

R. ZAMFIRACHE, E. DACIN

Le comportement à la déhydration des boues provenant des installations de traitement des eaux résiduaires des raffineries. II. 1006

CHEMIE ANALYTIQUE

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI, R. POPESCU

Contributions à l'analyse de la structure de certaines hydrocarbures aromatiques des huiles par les spèctres d'absorption en UV. 1010

GH. BALICA, H. PÂRVĂNESCU

Contributions au dosage spectrophotométrique de l'acide p-aminobenzoïque (vitamine H') 1013

G. LUCA, GH. SEMENESCU, C. NEDEA

Senseurs èlectrochimiques. I. Elèctrodes à membrane liquide pour le dosage des anions *p*-toluène-sulphonate, NO_3^-, I^- et ClO_4^- 1015

J. DICK, D. PÂRVU

Le dosage conductométrique des 2-amino-benzothiazoles-6-substitués en solutions nonaqueuses 1020

G. E. BAIULESCU, T. CONSTANTINESCU

Applications préparatives et réactions ,,in situ'' par la chromatographie en film dans le domaine des dérivés β-pyridiniques naturels, envisageant la préparation des substances étalon, oui ou non à ^{14}C 1026

M. GEORGESCU, I. IORDACHE, R. LIPKOVICS, M. NEAGOE

Le dosage des n-paraffines dans les lampants et motorines par adduction à urée et chromatographie 1030

C. Balaban, Gh. I. Jinescu: **L'étude de la hydrodynamique des phases disperses en milieux en mouvement oscillatoire I. Particles en milieux fluides non-perturbés.**

Les auteurs ont procédé à une systematisation des réalations des vitesses des particles en milieux continus liquides on gasseux en présence ou absence d'une action perturbante oscilatoire sur le mililieu donné. La première partie de l'ouvrage este consacrée à l'étude du comportement hydrodynamique des particles dispersées en milieux continus non-perturbés, stagnants ou en coulée, et sert de base pour l'étude de la hydrodynamique du système en présence des oscillations.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 974
C.D. 532.5

V. Leiber, D. David: **Le contrôle de la conversion des acéthylènes par un calculateur de processus**

On décrit les modalitées de regler a l'aide d'un calculateur numérique en temp réel le processus de hydrogénation catalytique séléctive des acétylènes d'un flux de éthylène-ethan resulté de la pyrolyse des fractions pétrolières. Tenant compte des réstrictions téchnologiques du processus ainsi que de celles qualitatives du produit, les thèmes des variables reglées ont été optimisées à base des tableaux de decisions, la fonction — objéctif étant l'optimisation de la functionalité des réacteurs. Fondé sur les données qualitatives de la cinétique et thérmodynamique du processus, le modèle elaboré est adapté aux possibilitées réelles de réglage et peut remplacer avec succès les modèles analytiques ou hybrides. On montre aussi l'éfficience pratique d'un tel réglage prédictif optimisé.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 979
C.D. 681.3:547.314.2

I. Ciolan: **Détérmination des degrés de liberté de l'outillage chimique**

La structure des outillages chimiques est donnée par le projet, tandis que le regime d'éxploitation est établi par intérventions opératoires. On exprime la varieté des structures et des régimes d'exploitation à l'aide de certaines variables dépendantes et indépendantes. Les variables indépendantes répresentent les degrées de liberté de l'outillage ou du modèle donnés. Le nombre de degrés de liberté peut etre déterminé à l'aide des quelques méthodes simples fondées sur la lois de la conservation de la masse et de l'énergie et sert au modélage de l'outillage aussi que de l'ensemblé duquel îl fait part.

Rev. Chim. **25** nr. 12, 1974, p. 987
C.D. 66.02

V. Gh. Vodă: **Nouvelles méthodes pour le contrôle de la normalité des donnés expérimentales dans la chimie**

On presente plusieur applications des nouvelles méthodes à tester la normalité des données expérimentales obtenues sur des échantillons minces et moderés. (Testes de Shapira-Wilk et D'Agostino). Une fois présenté le mécanisme d'application de cettes méthodes, l'auteur donne quelques renseignements sur la pratique du dosage du $(Na_2O)_2$ dans l'alumine hydratée.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 991
543.06:546.33'21

C. Firoiu: **Déposition galvanique des alliages Ag—Cd. II. L'étude des alliages deposés en différentes régimes**

L'auteur a investigué l'influence des differents régimes d'électrolyse sur le rendement de courant, la composition la duretée et l'exterieur des alliagés Ag—Cd déposés de 15 sortes d'lélectrolyte à base de cyanure. Il montre qu'en variant la densité de courant, la concentration des ions d'argent et de cadmium et le contenu de cyanure libre on peut obtenir des alliages contenant de 20 à 95% Ag, à rendements variant de 41 à 100%.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 995
C.D. 621.357:669.22'735

T. Badea, I. A. Atanasiu: **Le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 18/10 en solutions d'acide oxalique**

Les auteurs ont investigué par voie potentiostatique la polarisation anodique et cathodique, ainsi que les charactéristiques potentiel — temps de l'acier inoxydable 18/10 en solutions d'acide oxalique 10^{-1} 10^{-2}, 0,5 et 1N. Les paramètres électrochimiques de la corrosion et passivisation ont indiqué que la solution d'acide oxalique 1N est la plus aggréssive. En présence de l'oxygène l'acier inoxydable 18/10 devient passive après circa 20 h d'immersion dans les solutions < 0,5 N.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 1000
C.D. 669.14.018.8: 547.461.2

C. Luca, Gh. Semenescu et C. Nedea: **Senseurs électrochimiques I. Electrodes à membrane liquide pour le dosage des anions: *p*-toluène-sulphonate, NO_3^-, I^- et ClO_4^-**

Il est possible de réaliser des électrodes à membrane liquide en appliquant des solutions de p-toluène-sulphonate, nitrate, iodure ou pérchlorate de cétyle-diméthyle-benzyle-ammonium en nitrobenzène sur supports en charbon de bois ou graphite. Le potentiel d'électrode est une fonction de la concentration du respectif anion dans la solutions aqueuse.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974. p. 1015
C.D. 541.135.5

J. Dick, D. Pirvu: **Le dosage conductométrique des 2-amino-bénzothiazoles-6-substitués en solution non-aqueuse**

On presente les possibilitées du dosage conductométrique de quelques 2-amine-benzothiazoles-6-substituées (2-amino-6-méthyle, 2-amino-6-méthoxy- et 2-amino-6-sulphone--amino-benzothiazole) en solutions non-aqueuses (acétone, méthyle-éthylecétone, cyclohéxanone, éthanol, acide acétique) par titrage avec une solution d'acide trichloracétique (TCA) 0,05 N dans le milieux non-aqueux réspectif.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 1020
C.D. 547.789.6: 543.257.5

G. E. Baiulescu, I. Constantinescu: **Applications préparatives et réactions ,,in situ'' par la chromatographie en film dans le domaine des certains derivés pyridiniques naturels envisageant la préparation des substances étalon, oui ou non, à ^{14}C.**

Des matières végétales provenant de certaines variétés de NICOTIANA ou sortes de tabaq ont servi pour isoler, (après éxtraction liquide-liquide ou strippage à vapeur) la NICOTINE (I), ANABASINE (III) et NORNICOTINE (IV) en état pure; la COTININE (II), OXYNICOTINE (V) et DIOXYNICOTINE (VI) ont été obtenues par l'oxadation ,,in situ'' de I, (II-par réaction fotochimique, et V et VI —à chaud a l'aide de H_2O_2). On a identifié les produits par voie chimique (àpres elution ou ,,in situ'') et spéctrographie en UV.

Rev. Chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 1026
C.D. 615.7: 543.422.6

POLICOLOR ✦ POLICOLOR ✦ POLICOLOR

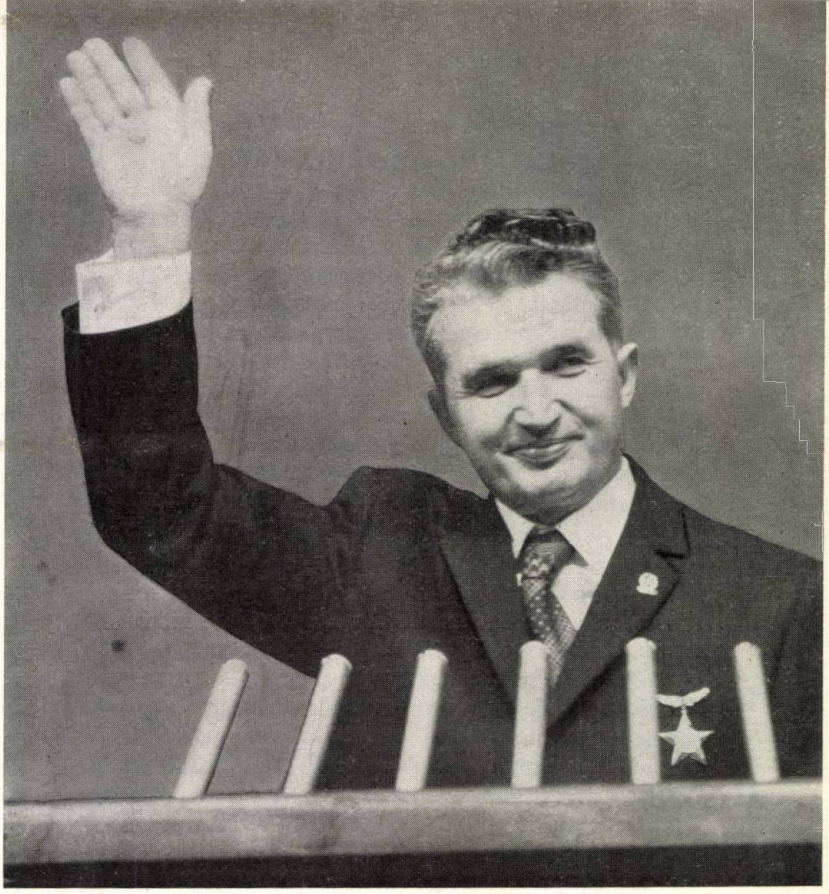
produce:

LACURI, VOPSELE, RĂȘINI SINTETICE ȘI CERNELURI POLIGRAFICE

- emailuri cu uscare la cuptor pe bază de rășini alchidomelaminice pentru vopsirea autoturismelor
- lacuri și emailuri carbamidice mate și lucioase destinate finisărilor moderne a mobilei
- lacuri poliesterice nesaturate pentru finisarea mobilei
- rășini poliesterice pentru turnare și armare cu fibre de sticlă (nasturi, plăci ondulate, laminate, diferite piese cu duritate mare, bărci etc.)
- rășini epoxidice pentru uz electrotehnic, pentru turnare (manșoane și capete terminale de cabluri) și pentru armare cu fibre de sticlă
- rășini epoxidice pentru adezivi
- cerneluri pentru ziare, ediție de carte, lucrări de artă, ambalaje, pe o gamă variată de suporturi: hîrtie, carton, celofan, polietilenă, PVC, folii metalizate, tablă.

Intreprinderea Policolor

B-dul. Ion Șulea nr. 309 ◇ sector IV ◇ telefon: 43.34.75



Un eveniment de o excepțională însemnătate istorică — CONGRESUL AL XI-lea AL PARTIDULUI COMUNIST ROMÂN

Precedat de o activitate politică cu totul deosebită, desfășurată la scara întregii națiuni, urmărit cu atenție majoră și încheiat într-o atmosferă de puternic entuziasm popular generat de însemnătatea istoricelor hotărîri adoptate și de realegerea tovarășului Nicolae Ceaușescu în înalta funcție de secretar general, Congresul al XI-lea al Partidului Comunist Român s-a înscris ca o pagină glorioasă în cronica României contemporane.

Memorabile vor rămîne aceste zile ale lui noiembrie 1974, în care forumul suprem al comuniștilor a dezbătut cu exigență, principialitate și înaltă responsabilitate prezentul și viitorul patriei, a adoptat hotărîri care trasează calea precisă de urmat pentru întreaga națiune în vederea atingerii unor noi culmi ale progresului și civilizației, materializate în documentul care, de altfel, fusese încă în perioada premergătoare lucrărilor propriu-zise ale congresului însușit în unanimitate de întregul popor — Programul Partidului Comunist Român de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism.

Definit pe bună dreptate Carta fundamentală ideologică, teoretică și politică a partidului, a întregului popor, Programul stabilește limpede și științific fundamentat obiectivele, direcțiile și mijloacele de acțiune care vor duce la edificarea pe pămîntul României a societății celei mai drepte și mai avansate din întreaga istorie a civilizației.

Document de o excepțională valoare teoretică și practică, raportul prezentat congresului de tovarășul Nicolae Ceaușescu reprezintă o magistrală sinteză a drumului parcurs, a experienței și victoriilor obținute de națiunea noastră socialistă de la Congresul al X-lea și pînă în prezent și — în egală măsură — o călăuză sigură pentru activitatea de viitor a Partidului, a întregului popor. Bilanțul grăitor, analiza comunistă a rezultatelor obținute, evidențierea scăderilor și greutăților, împreună cu jalonarea clară a perspectivei, reprezintă un model strălucit de aplicare creatoare a marxismului la realitățile României și poartă amprenta puternicei personalități a secretarului general al partidului, a înaltelor sale calități de teoretician și eminent conducător revoluționar, de înflăcărat patriot și consecvent militant internaționalist, a omului pentru care nimic nu este mai presus decît slujirea intereselor partidului și poporului.

Este o realitate cunoscută nu numai de noi cei ce trăim și muncim pe pămîntul României, ci de întreaga omenire faptul că, din momentul prezenței sale în fruntea partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu a imprimat activității de partid ca și ansamblului vieții economico-sociale, dinamismul clocotitor propriu gîndirii și faptei sale, a insuflat întregii societăți spiritul înnoitor al responsabilității pentru fericirea poporului, tendința spre progres și permanentă autodepășire, simțul dreptății și echității. Drept urmare, într-o perioadă pe care istoria o denumește scurtă, România și-a cucerit pe întregul glob un prestigiu imens, pe măsura aspirațiilor și visurilor marilor patrioți ai neamului nostru.

Iată de ce, într-o vibrantă unanimitate, congresul a consfințit ceea ce poporul întreg hotărîse cu mult înainte — realegerea tovarășului Nicolae Ceaușescu în înalta funcție de secretar general al partidului, ceea ce reprezintă nu numai o recunoaștere a meritelor sale istorice față de națiunea română, dar în același

timp, garanția fermă că idealurile luminoase înscrise în Program vor fi cu certitudine îndeplinite.

După cum se știe, Congresul al XI-lea al P.C.R. s-a bucurat de un larg ecou internațional. La lucrările sale au participat 139 de delegații și reprezentanți ai partidelor comuniste și muncitorești, socialiste și social-democrate, partide de guvernămînt și alte partide democratice din țările în curs de dezvoltare, din țări prietene, mișcări de eliberare și alte organizații progresiste, antiimperialiste.

Un mare număr de partide și organizații au trimis mesaje de solidaritate. Această largă participare reprezintă încă o dovadă a prestigiului internațional al Partidului Comunist Român.

Așa cum subliniază documentele adoptate la congres, bilanțul cu care Partidul Comunist Român, forța politică conducătoare a țării noastre, se prezintă în fața poporului este deosebit de rodnic. Industrializarea socialistă, deziderat major al edificării unei societăți moderne, urmărit cu deosebită consecvență de partid, a dus la creșterea considerabilă a potențialului economic al țării. România este cunoscută în lume pentru ritmul înalt de creștere a economiei sale, pentru dinamismul acesteia. În 1974, producția industrială este cu 65% mai mare decît în 1970 și de peste 2,1 ori mai mare decît în 1965, contribuția ei la crearea venitului național ajungînd la circa 60%. S-au dezvoltat cu prioritate sectoarele cu rol hotărîtor în progresul tehnic și în asigurarea reproducției lărgite. Dintre acestea, industria chimică va cunoaște în acest cincinal un ritm mediu anual de peste 19%; producția va fi în 1975 de 2,4 ori mai mare decît în 1970, sarcinile de export prevăzute vor fi depășite cu 50%, productivitatea muncii va crește cu 60%.

Un rol cu totul deosebit în acest avînt al industriei chimice revine cercetării științifice. În perioada 1971—1975, prin valorificarea a peste 260 de cercetări se va înregistra o economie la import de circa 7,8 miliarde lei. În pas cu tendința mondială, ponderea în producția globală a produselor noi și reproiectate, cu performanțe îmbunătățite va crește de la 7,5% în anul 1971 la 30% în 1975.

Reafirmat cu puterea de netăgăduit a faptelor, principiul suprem al întregii activități a partidului — ridicarea continuă a nivelului de trai material și spiritual al poporului — s-a concretizat în anii din urmă prin creșterea retribuției minime generale în sectorul de stat cu circa 42%, iar a muncitorilor calificați cu peste 60%. Veniturile țărănimii au cunoscut și ele un spor substanțial, în 1975 ele urmînd să depășească cu 35% nivelul din 1971. Cheltuielile social-culturale în creștere, reprezintă pentru fiecare om al muncii un spor de retribuție de 23—25%.

Rezultatele obținute nu reprezintă, însă, decît o bază de plecare pentru atingerea parametrilor înalți pe care România și i-a propus. Așa cum s-a evidențiat în repetate rînduri la congres, prin dimensiunile și complexitatea obiectivelor, noul cincinal va marca parcurgerea unei însemnate părți a drumului de edificare a societății socialiste multilateral dezvoltate în România, de apropiere a țării noastre de nivelul țărilor avansate din punct de vedere industrial, urmînd ca pînă în 1990 să fie încheiat în linii generale, procesul de egalizare a nivelului de dezvoltare a țării noastre cu cel al țărilor socialiste înaintate din punct de vedere economic și de apropiere accentuată de țările puternic industrializate ale lumii.

În acest scop, va fi continuată politica de creștere a forțelor de producție, de făurire a unei structuri moderne, eficiente, a întregii economii, capabilă să valorifice la un nivel tot mai înalt resursele materiale și umane ale țării. Industria își va menține și pe mai departe rolul hotărîtor în economie, prin creșterea în perioada 1976—1980 a producției industriale într-un ritm mediu anual de 9—10%. Așa cum prevăd Directivele Congresului al XI-lea, industriile de bază — construcția de mașini și chimia — vor ajunge pînă la sfîrșitul cincinalului viitor să realizeze împreună aproape jumătate din producția industrială a țării, iar pînă în 1990, circa 55—60%.

Creșterea producției chimice, care va fi în 1980 de 1,6—1,8 ori mai mare decît în 1975, dezvoltarea prioritară a petrochimiei, căreia îi revine sarcina de a contribui la sporirea gradului de chimizare a gazului metan, țițeiului, zăcămintelor de sare și care va reprezenta în 1990 circa 75% din totalul industriei chimice, sînt numai cîteva date care atestă atenția acordată și de documentele recentului congres acestei ramuri de importanță decisivă în valorificarea superioară a resurselor naturale. Aceasta va permite apropierea producției pe cap de locuitor, la principalele produse chimice, de nivelul atins de țările dezvoltate. Drept urmare, va crește și exportul de produse chimice, de peste 8 ori în 1980 față de 1970, în timp ce importul de materii prime pentru producție va scădea de la 18,8% din totalul importurilor Ministerului Industriei Chimice în 1970, la numai 7% în 1980.

O importanță deosebită în realizarea marilor obiective pe care Congresul al XI-lea le-a pus în fața industriei chimice revine cercetării științifice. În raportul prezentat congresului, tovarășul Nicolae Ceaușescu arăta: „Este necesar ca cincinalul viitor să devină cincinalul revoluției tehnico-științifice, al afirmării largi a cuceririlor celor mai avansate ale cunoașterii în toate ramurile și sectoarele industriei românești".

Conștienți de înalta misiune ce le revine și însuflețiți de aprecierile pozitive pe care secretarul general al partidului le-a avut la adresa muncii lor, cercetătorii Institutului central de cercetări chimice s-au angajat în fața înaltului forum al comuniștilor să-și concentreze toate forțele în vederea soluționării unor probleme de mare importanță pentru economia națională și a introducerii lor în producție.

Aceasta va permite totodată și creșterea gradului de competitivitate a produselor chimice românești pentru export, chimia aducîndu-și astfel un aport din ce în ce mai mare la dezvoltarea comerțului exterior al țării noastre.

Perspectivele luminoase pe care Congresul al XI-lea le-a înfățișat națiunii impun o muncă hotărîtă, plină de abnegație. Asemeni întregului popor, lucrătorii din industria chimică vor răspunde prin fapte chemării vibrante pe care tovarășul Nicolae Ceaușescu a adresat-o în încheierea lucrărilor congresului: „Este necesar să trecem cu hotărîre la muncă în toate domeniile de activitate, pentru realizarea în cele mai bune condițiuni a tuturor hotărîrilor care vor asigura ridicarea patriei noastre pe noi culmi de progres și civilizație socialistă".

▲ ▲ ▲

CUVÎNTAREA TOVARĂȘEI ELENA CEAUȘESCU

delegată a organizației județene de partid Argeș

Cuvîntare rostită în deschiderea lucrărilor Secțiunii pentru cercetare științifică și proiectare

Programul partidului și Directivele cu privire la dezvoltarea economico-socială a României în cincinalul 1976—1980 și prognozele pînă în 1990 deschid o perspectivă măreață pentru făurirea societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintarea spre comunism. Tocmai de aceea, aceste documente au fost primite cu mare însuflețire de partid, de întregul popor și s-au bucurat de aprobarea unanimă, prevederile lor corespunzînd năzuințelor și intereselor vitale ale națiunii noastre de bunăstare și fericire.

Congresul al XI-lea va rămîne în istoria partidului și a patriei noastre ca un moment epocal care marchează ridicarea națiunii noastre pe o treaptă superioară de dezvoltare, înfăptuirea unei puternice baze tehnico-materiale și asigurarea condițiilor necesare ridicării continue a nivelului de trai material și spiritual al întregului popor. În realizarea acestor obiective de mare perspectivă — Programul și Directivele acordă un rol important științei ca factor de bază al întregii activități de dezvoltare economico-socială a țării.

Într-adevăr, în actuala epocă a revoluției tehnico-științifice, progresul oricărui popor, și cu atît mai mult al unui popor care își propune să edifice cea mai superioară orînduire socială, nu se poate realiza decît pe baza celor mai noi cuceriri ale cunoașterii umane.

Secțiunii pentru cercetare științifică și proiectare, ca parte integrantă a Congresului al XI-lea, îi revine marea răspundere de a face o analiză temeinică cu privire la activitatea și contribuția acestor sectoare la toate marile realizări obținute de poporul nostru în acest cincinal; se poate spune că nu există sector de activitate în care cercetarea și proiectarea să nu fi fost prezente, să nu fi contribuit la tot ceea ce se înfăptuiește în țara noastră. Totodată, secțiunii noastre îi revine îndatorirea de a analiza și stabili, în lumina prevederilor din Program și Directive, măsuri necesare în vederea îmbunătățirii întregii activități de cercetare și proiectare pentru creșterea rolului acestor sectoare la realizarea planului de dezvoltare economică-socială a țării în cincinalul următor și în perspectivă. Misiunea secțiunii noastre este ușurată de faptul că acum o lună a avut loc Conferința Națională a Cercetării și Proiectării care a analizat pe larg toate aceste probleme și a trasat un program complex de activitate pentru viitor.

Aș dori să exprim, totodată, convingerea că dezbaterile din cadrul secțiunii vor da expresie adeziunii depline a comuniștilor, a tuturor oamenilor muncii care lucrează pe tărîmul cercetării și proiectării la documentele Congresului, a hotărîrii lor de a acționa neabătut pentru îndeplinirea exemplară a sarcinilor de mare răspundere ce le revin în realizarea Programului și Directivelor de dezvoltare economico-socială a țării.

Permiteți-mi acum să mă refer la unele probleme privind activitatea de cercetare și proiectare în domeniul chimiei.

După cum se știe, în actualul cincinal industria chimică se dezvoltă într-un ritm anual de 19 la sută, producția acestei ramuri fiind în 1975 de 76 miliarde lei, față de circa 12 miliarde lei în 1965, realizîndu-se în această perioadă o creștere de peste cinci ori. Realizarea acestei dezvoltări puternice a necesitat în acest cincinal fonduri de investiții de peste 60 miliarde lei, reprezentînd 17 la sută din totalul investițiilor pe țară.

În dezvoltarea în ritm înalt a producției, cercetarea și proiectarea chimică au adus o contribuție de mare însemnătate. În perioada anilor 1971—1975 se vor aplica peste 260 tehnologii elaborate de cercetătorii noștri, realizîndu-se pe această bază mai mult de 30 la sută din producția industriei chimice.

În acești ani s-a dezvoltat, de asemenea, puternic și baza materială și umană de cercetare în domeniul chimiei. În Institutul Central de Cercetări Chimice sînt reunite 15 institute și centre de cercetare și proiectare, în care lucrează peste 11 mii de lucrători din care 4 750 cu studii superioare.

Cu toate rezultatele bune pe care le avem nu putem fi pe deplin mulțumiți. Mai sînt încă domenii în care apelăm la importuri din străinătate, sînt lipsuri serioase în ce privește introducerea la timp și cu eficiență economică corespunzătoare a rezultatelor cercetării.

La recenta Conferință Națională a Cercetării și Proiectării s-a făcut o analiză multilaterală a activității de cercetare în general și, în acest cadru, s-au arătat și rezultate din domeniul cercetării chimice, indicîndu-se totodată căile îmbunătățirii în continuare a acestui sector. Doresc să subliniez și cu acest prilej că pentru toți cercetătorii și proiectanții din chimie concluziile și indicațiile date de conducerea partidului în cadrul Conferinței Naționale a Cercetării și Proiectării vor constitui o călăuză permanentă în activitatea de viitor.

Directivele privind dezvoltarea economico-socială în cincinalul 1976—1980 prevăd creșterea producției industriei chimice de 1,6—1,8 ori, alocîndu-se pentru investiții circa 92 miliarde lei.

Ținînd seama de ritmul înalt de dezvoltare a industriei chimice și în cincinalul următor, Institutul Central de Cercetări Chimice își propune să-și

concentreze toate forțele în vederea soluționării unor probleme de mare importanță pentru economia națională și introducerii lor în producție în cincinalul următor, iar unele după 1980.

Pe prim plan vom pune valorificarea materiilor prime și resurselor proprii, crearea de noi materiale și înlocuitori sintetici.

Activitatea de cercetare va fi orientată în următoarele direcții principale:

— obținerea de noi tipuri de cauciuc poliizoprenic, polibutadienic și terpolimeri;

— obținerea de noi fire și fibre sintetice cu caracteristici superioare, precum și obținerea de noi sortimente de rășini și mase plastice;

— producerea de monomeri și intermediari de mare tonaj, biofenol, alcool furfurilic, propenoxid;

— elaborarea de procedee de hidrocracare și hidrofinare a uleiurilor;

— producerea de noi coloranți, noi medicamente și biostimulatori;

— se va dezvolta și diversifica producția de pesticide în vederea satisfacerii cerințelor agriculturii;

— se vor crea noi sortimente de îngrășăminte în special organominerale;

— o atenție deosebită va fi acordată elaborării de noi tipuri de catalizatori necesari industriei chimice;

— vom acorda, de asemenea, o atenție deosebită valorificării zăcămintelor de titan și zirconiu, sulf nativ din Căliman, săruri de potasiu de la Tazlău, precum și a șisturilor bituminoase;

— totodată, vom intensifica cercetările pentru obținerea de metale rare, pure și extrapure necesare dezvoltării industriei electrotehnice, electronice și nucleare.

Cercetarea proprie urmează să elaboreze în următorul cincinal circa 300 tehnologii noi pe baza cărora se va realiza peste 35 la sută din totalul investițiilor. De asemenea, se va pune un accent mai mare pe perfecționarea unor tehnologii existente în vederea îmbunătățirii caracteristicilor fizico-chimice și ridicării calității producției, precum și creșterii eficienței economice.

În același timp, Institutul Central va acorda o atenție deosebită activității de proiectare în vederea realizării unei unități organice între cercetare, proiectare și producție pentru a asigura trecerea și punerea în producție în cel mai scurt timp a cercetărilor proprii cu cheltuieli minime. De asemenea, vom intensifica colaborarea cu institutele centrale de cercetări din alte ramuri, îndeosebi cu fizica, matematica, biologia și construcțiile de mașini, ținînd seama de interdependența tot mai strînsă între diferite ramuri de cercetare științifică.

Ținînd seama că secțiunii noastre îi revine rolul de a dezbate pe larg toate domeniile activității științifice, este necesar să ne concentrăm atenția, așa cum se arată în Program și Directive, asupra activității de cercetare științifică în descoperirea de noi rezerve de materii prime și surse de energie, în elaborarea tehnologiilor de valorificare a acestora în condiții de maximă economicitate.

Va trebui să se intensifice activitatea de cercetare pentru elaborarea de noi tehnologii, de mașini și utilaje de înaltă tehnicitate.

În agricultură cercetarea trebuie să-și propună producerea de noi soiuri de plante, cu calități nutritive superioare, ameliorarea și crearea unor noi rase de animale de înaltă productivitate.

Este, de asemenea, necesară intensificarea activității de cercetare pe tărîmul fizicii, matematicii, biologiei și medicinii. Știința trebuie să contribuie activ la cunoașterea proceselor vieții, la transformarea lumii înconjurătoare.

În același timp, științele economice și sociale trebuie să studieze mai temeinic legitățile generale ale dezvoltării societății, problemele noi pe care le ridică făurirea societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintarea spre comunism, problemele complexe ale dezvoltării vieții internaționale contemporane.

Se impun măsuri hotărîte în vederea scurtării duratei ciclului cercetare — proiectare — producție, asigurînd introducerea și valorificarea cît mai rapidă în producție, în toate sectoarele a rezultatelor cercetării proprii și universale.

Odată cu preocuparea pentru realizarea în cele mai bune condiții a cercetării legate de planul de dezvoltare economico-socială trebuie să acordăm mai multă atenție cercetării de perspectivă, îmbinării în mod armonios a cercetării aplicative cu cercetarea fundamentală pentru a asigura o bază trainică fundamentării progresului societății noastre socialiste în toate domeniile de activitate, pentru a face să crească necontenit și tot mai mult rolul științei în ridicarea patriei noastre pe noi trepte de dezvoltare economico-socială.

Aș dori să exprim acordul deplin cu documentele istorice supuse spre dezbatere Congresului, cu Raportul Comitetului Central, precum și cu activitatea internațională desfășurată de partidul și țara noastră în vederea dezvoltării continue a colaborării cu toate țările socialiste, cu țările în curs de dezvoltare, cu toate statele fără deosebire de orînduire socială. Înfăptuirea tuturor prevederilor de dezvoltare a țării noastre, progresul activității de cercetare sînt nemijlocit legate de asigurarea unei largi colaborări internaționale, a unei păci trainice. Și în acest domeniu cercetării științifice îi revin sarcini importante în vederea dezvoltării colaborării pe linia cercetării științifice și proiectării cu institutele similare din țările socialiste, din alte state ale lumii. Să facem în așa fel încît cercetarea științifică să devină un factor activ și în înfăptuirea politicii internaționale a partidului și statului nostru.

Îmi exprim convingerea că dezbaterile din secțiunea noastră vor constitui o afirmare puternică a adeziunii comuniștilor, a tuturor cercetătorilor și proiectanților la documentele partidului, care sînt supuse spre aprobare Congresului al XI-lea și a tuturor oamenilor muncii din aceste sectoare la politica internă și externă a partidului și statului nostru, a hotărîrii lor de a-și aduce o contribuție tot mai însemnată la făurirea societății socialiste multilateral dezvoltate în patria noastră și înaintarea spre comunism.

▲ ▲ ▲

F. M. Albert şi C. Bornaz

Sinteza unor 1-alchil-4-feniletinil-4-piperidinoli

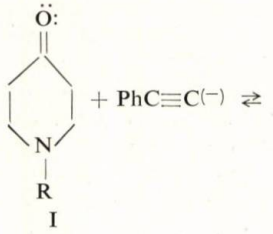
Reacţia de adiţie a acetilenei, precum şi a derivaţilor săi la gruparea carbonil din γ-piperidone a fost studiată în ultima perioadă de o serie de cercetători şi, în special, de către N a z a r o v şi colaboratorii săi [1—4].

Compuşii rezultaţi din această reacţie prezintă o serie de proprietăţi fiziologic-active interesante (anestezice, bactericide, fungicide etc.), ele constituind, totodată, materii prime pentru sinteza unor compuşi greu accesibili pe alte căi.

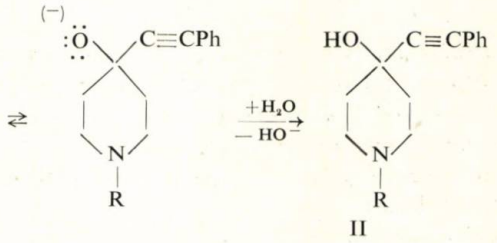
Dintre derivaţii acetilenici mai des utilizaţi se menţionează fenilacetilena [4, 5] şi vinilacetilena [6, 7].

În continuarea unor cercetări [5, 8, 9] s-a efectuat condensarea unei serii de 1-alchil-4-piperidone cu fenilacetilenă, în prezenţa hidroxidului de potasiu, în mediu de eter etilic anhidru, conform reacţiei:

$$Ph—C{\equiv}CH + HO^{(-)} \xrightarrow[\text{anh}]{\text{eter}} PhC{\equiv}C^{(-)} + H_2O$$



I



II

unde R reprezintă:

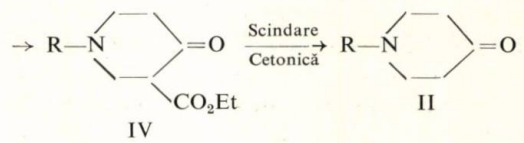
metil; etil; *n*-propil; *n*-butil; alil; ciclohexil.

1-Alchil-4-piperidonele (I) au fost preparate prin β-adiţia aminelor primare la acrilatul de etil, urmată de condensarea Dieckmann — Mc.Elvain a N,N-bis (β-carbetoxietil)-R-aminelor (III) cu etoxid de sodiu, la fierbere, în toluen sau benzen [10—12]:

$$R — NH_2 + 2CH_2{=}CH—CO_2Et \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows R — N(CH_2CH_2CO_2Et)_2 \xrightarrow[\text{toluen}]{\text{Na}}$$

III



IV

Tabela 1

BENZILE CARACTERISTICE DIN SPECTRELE ÎN I.R. ALE 1-ALCHIL-4-FENILETINIL-4-PIPERIDINOLILOR (II_{a-f})

Nr. crt.	Atribuire	cm^{-1}					
		II_a	II_b	II_c	II_d	II_e	II_f
1	Vibraţia de deformaţie în fază a legăturii C—H din inelul benzenic monosubstituit	762	755	760	760	760	760
2	Vibraţia de deformaţie de inel a ciclului benzenic monosubstituit	700	696	700	700	695	704
3	Vibraţia de valenţă ν_{C-H} din nucleul benzenic	3 067	3 065	3 065	3 074	3 088	3 065
4	ν_{OH}	3 400—3 440	3 395—3 440	3 400—3 440	3 400—3 450	3 400—3 460	3 400—3 460
5	$\nu_{CH_2\ sim}$ (ciclohexan)	—	—	—	—	—	2 860
6	δ_{CH_2} (ciclohexan)	—	—	—	—	—	1 450
7	$\nu_{C=C}$ (derivatul alilic)	—	—	—	—	1 643	—

Aminocetoesterii intermediari (IV) nu au fost izolați, ci au fost transformați direct în 4-piperidonele (I), prin hidroliză acidă.

Compușii sintetizați (1-alchil-4-feniletinil-4-piperidinoli) au fost studiați cu ajutorul spectrelor în I.R. și R.M.N.

Spectrele în I.R. pun în evidență o serie de benzi caracteristice, indicate în tabela 1.

Se observă că benzile vibrațiilor de deformație în fază ale legăturii C—H din nucleul benzenic monosubstituit apar în intervalul 755—760 cm^{-1} sub forma unei absorbții de intensitate mare.

În intervalul 695—704 cm^{-1} sînt semnalate absorbțiile mai puțin intense decît primele, care sînt atribuite unei deformații de inel ale nucleului benzenic.

Benzile de absorbție ale vibrațiilor de valență ν_{C-H} sînt situate în intervalul 3 065—3 088 cm^{-1}, absorbții destul de intense și caracteristice.

Din datele menționate în tabela 1 se observă că în intervalul 3 395—3 465 cm^{-1} apar niște benzi destul de intense, benzi largi, caracteristice, atribuite vibrației de valență ν_{OH} asociat.

În tabela 2 sînt prezentate valorile deplasărilor chimice ale semnalelor protonilor compușilor sintetizați, multiplicitatea acestor semnale și constantele de cuplare.

Din cîte se constată, protonii aromatici apar pentru toți compușii ca Singlet la o valoare aproximativ constantă (7,30—7,33 p.p.m.); protonii oxidrilici apar ca Singlet la valori ce variază între 2,73 și 3,90 p.p.m., valori ce depind de tăria legăturilor de hidrogen intermoleculare. Prin deuterare, acest semnal dispare.

Protonii metilenici din pozițiile 2,6 ale ciclului piperidinic se manifestă sub forma unui multiplet complex la valori cuprinse între 2,15 și 2,98 p.p.m. În ceea ce privește protonii metilenici din pozițiile 3,5, aceștia apar ca multipleți la valori cuprinse între 1,73 și 2,33 p.p.m.; în cazul compusului II_f, acești

Tabela 2

BENZILE SPECTRELOR R.M.N. ALE COMPUȘILOR II_{a-f}

Nr. crt.	R	$\delta_{(p.p.m.)}$	Semnale R.M.N. multiplicitate și J (Hz)	
II_a	Metil	S 7,32 S 3,90 S 2,29	m 2,33—2,92 m 1,73—2,23	
II_b	Etil	S 7,33 S 3,12	t 1,10 J 6,8 c 2,45 J 6,8	m 1,82—2,17 m 2,18—2,87
II_c	*n*-Propil	S 7,31 S 3,37	t 0,88 J 6,8 m 1,53	m 1,98—2,15 m 2,15—2,98
II_d	*n*-Butil	S 7,31 S 3,07	m 1,73—2,15 m 2,15—2,96	m 1,11—1,73 t 0,90 J 5,8
II_e	Alil	S 7,30 S 3,11	m 1,76—2,16 m 2,20—2,85 m 5,54—6,05 m 4,86—5,41	d 3,02 J 6,8
II_f	Ciclohexan	S 7,31 S 2,73	m 0,88—2,15 m 2,38—2,98	m 2,17—2,36 m 0,88—2,15

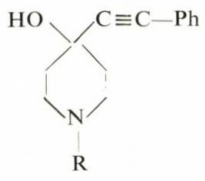
protoni, împreună cu cei ai radicalului ciclohexil, dau semnale sub forma unui multiplet complex, foarte larg, avînd o deplasare chimică δ = 0,88—2,15 p.p.m.

Partea experimentală

Sinteza 1-alchil-4-feniletinil-4-piperidinolilor (IIa-f)

Într-un balon cu trei gîturi, de 250 ml, prevăzut cu pîlnie de picurare, agitator mecanic și refrigerent ascendent, protejat cu tub de clorură de calciu anhidră, se introduc 9 g KOH fin mojarat, 100 ml eter etilic anhidru și 0,09 moli 1-alchil-4-piperidonă.

Tabela 3



Nr. crt.	R	Randament, %	Solvent recristalizare	p.t., °C	N, %	
					calculat	găsit
II_a	Metil	57,40	hexan-ciclohexan	130	6,92	6,73
II_b	Etil	59,13	hexan-ciclohexan	92—2,5	6,45	6,58
II_c	*n*-Propil	68,84	hexan-ciclohexan	78	6,06	6,31
II_d	*n*-Butil	62,70	hexan-ciclohexan	86	5,79	5,61
II_e	Alil	45,3	hexan-ciclohexan	87—88	6,11	6,34
II_f	Ciclohexil	47,24	hexan-ciclohexan	115—16	5,10	5,18

Se răcește conținutul balonului la —5°C, după care se adaugă, sub agitare, 8 g (0,08 moli) fenilacetilenă purificată, cu o astfel de viteză, încît temperatura să se mențină coborîtă.

După adăugarea fenilacetilenei, masa de reacție se agită încă 4 ore la temperatura camerei.

Se acidulează cu HCl 18% în prezență de roșu Congo, după care se extrage cu eter fenilacetilena nereacționată.

Soluția apoasă de baze organice se tratează cu o soluție de KOH 20%; precipitatul format se filtrează.

Solvenții de purificare, randamentele obținute, punctele de topire, analizele de azot pentru fiecare compus sintetizat sînt date în tabela 3.

Spectrele în I.R. au fost executate la un aparat UR. 20, iar cele R.M.N. la un aparat Varian 60.

Bibliografie

1. Azerbaiev, I. N., Sarbaiev, T. G. și Erjanov, K. B. Khim. Geterotsikl. Soedin, 1968, p. 121.
2. Nazarov, I. N., Sarifkanov, A. S. și Sarbaev, T. G., Zhur. Obshchei Khim. **30**, 1960, p. 2 904.
3. *** U. S. Patent, 2584429, 1952; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 9 605.
4. Prostakov, N. S. și Kuricev, V. A., Khim. Geterotsikl Soedin, 1965, p. 850.
5. Bărbulescu, N., Bornaz, C. și Greff, C., Rev. de Chimie București **21**, 1970, p. 323.
6. Nazarov, I. N., Vartanian S. A., Zhur Obshchei Khim, **22**, 1952, p. 1 668.
7. Nazarov, I. N., Raigorodskaia, V. I. și Rudenko, V. A. Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk. 1968, p. 68.
8. Bărbulescu, N. și Bornaz, C., Rev. Chim. (Buc.) **20**, 1969, p. 129.
9. Bărbulescu, N., Bornaz, C. și Greff, C. Rev. Chim. București, **20**, 1969, p. 373.
10. Bărbulescu, N. și Greff, C., Rev. Chim. București, **17**, 1966, p. 202.
11. Baty, D. J., Gurnos, J. și Moore, C., J. Chem. Soc. (C), 1967, p. 2 645.
12. Robinson, D. J. și Thomas, J., J. Chem. Soc. 1965, p. 2 270.

■ ■ ■

BREVET Nr. 56 612

Dosar nr. 62.979
Data înregistrării: 04.04.1970
Data publicării: 04.02.1974

Autori: ing. Ioan Velea
dr. farm. Ecaterina-Angela Nichiforescu
ing. Cornelia Tănase
farm. Lellya Roșca
ing. Hari Gavrilescu
dr. chim. Vintilă Ionescu

Int. cl.: C 07 d 43/20
Cl.: 12 p, 11/01
C.Z.U.: 547.94.66 547.466.07

Titular: Întreprinderea de medicamente « Biofarm » — București

Titlul: **Procedeu de obținere a acidului lisergic**

Invenția se referă la un procedeu de preparare a acidului lisergic prin hidroliza alcalină a alcaloizilor din Claviceps purpurea, extragere cu solvenți alcalini și purificare cu rășini schimbătoare de ioni.

Procedeul de preparare a acidului lisergic din totalul de alcaloizi de tip ergotoxină din Claviceps purpurea (ergoton) prin hidroliză cu o soluție de hidroxid de potasiu 33,6% în prezență de agenți reducători, la temperatura de 90—95°C, timp de două ore în atmosferă de azot, urmată de extragere de solvenți, purificare pe rășini schimbătoare de ioni, și eluare cu soluție apoasă de amoniac, se caracterizează prin aceea că invenția realizează hidroliza în mediu apos, efectuează extragerea cu alcool izopropilic și folosește ca eluent o soluție amoniacală de diluție 1%.

Avantajele conform invenției sînt concretizate prin realizarea unui randament de hidroliză de 96—100% și a unui randament la eluție de circa 82%. Produsul obținut prezintă o puritate de 85—95% în acid lisergic, cu un conținut de acid izolisergic sub 10%.

A. Blaga, A. Magyari și V. Iancu

DESPRE ACIDUL IZOFTALIC ȘI CONTRIBUȚII LA OBȚINEREA LUI

Din grupa celor patru izomeri C_8 ai hidrocarburilor aromatice (*o*-, *m*-, *p*-xilen și etilbenzen), obținută prin conversie petrochimică, *m*-xilenul rezultă în proporția cea mai ridicată, formînd în același timp principalul subprodus.

Studiile lui Burney [1] relativ la obținerea acidului izoftalic prin oxidarea *m*-xilenului la randamente apreciabil mai mari decît ale anhidridei ftalice, din *o*-xilen sau naftalină, au avut drept scop perspectiva folosirii acidului izoftalic ca înlocuitor parțial al acizilor dicarboxilici izomeri.

Ca urmare a cercetărilor efectuate în ultimii 15 ani, consumul acidului izoftalic a crescut substanțial de la an la an, și anume de la circa 13 600 t în anul 1960 la 16 700 t în anul 1964, la 30 000 t în anul 1969, iar prognoza consumului mondial pentru următorii ani este de 40 000—50 000 t.

Lucrarea se ocupă de posibilitățile de obținere a acidului izoftalic în România pornind de la o materie primă, amestec de xileni, care este disponibilă în cantități mari în industria petrolieră.

Domenii de folosire

Dezvoltarea industriei de acid izoftalic are la bază nu numai potențialul material pentru înlocuirea acizilor ftalici izomeri, ci și faptul că proprietățile pe care le conferă în unele cazuri sînt superioare.

Principalele domenii în care acidul izoftalic tinde să înlocuiască parțial sau total acizii ftalici izomeri sînt:

a. Esteri simpli. Înlocuirea anhidridei ftalice cu acid izoftalic în esteri plastifianți obținuți cu monoalcooli (exemplu 2-etilhexanol, *i*-octanol), conferă acestora proprietăți echivalente. Datorită volatilității reduse din polimer a esterilor izoftalici, se constată o eficiență superioară de plastifiere în timp [2].

Plastifianții pe bază de acid izoftalic prezintă avantajul unei volatilități și migrabilități reduse și al unei stabilități superioare la temperaturi ridicate, în comparație cu echivalenții *o*-ftalici.

b. Poliesteri liniari. Studii asupra reacției dimetilizoftalatului cu glicoli permit să se întrevadă unele perspective de viitor. Poliesterii izoftalici reacționînd cu diizocianați formează cauciucuri poliuretanice cu rezistență ridicată la temperaturi înalte.

c. Poliesteri nesaturați. Înlocuirea parțială sau totală a anhidridei ftalice, în poliesteri nesaturați, cu acid izoftalic duce la îmbunătățirea rezistenței produselor obținute și a caracteristicilor de distorsiune termică la temperaturi ridicate [3]. S-au obținut proprietăți superioare și în laminate cu fibre de sticlă, tancuri petroliere și conducte pentru lichide corosive.

d. Poliesteri alchidici. Rezultatele cele mai bune au fost obținute prin înlocuirea anhidridei ftalice cu acid izoftalic în poliesterii alchidici. Astfel, alchidele izoftalice modificate prezintă o stabilitate termică superioară și proprietăți îmbunătățite de uscare. Acidul izoftalic conferă alchidelor o stabilitate hidrolitică și o rezistență la alcalii superioare.

Considerații teoretice

Oxidarea, reacție care stă la baza conversiei alchilaromatelor în acizi, s-a realizat, pe parcursul dezvoltării ei, prin folosirea oxigenului elementar sau a agenților chimici de oxidare. Studiile efectuate au abordat atît oxidarea în fază de vapori, cît și oxidarea în fază lichidă. Dacă pentru oxidarea *o*-xilenului și a durenului, oxidarea în fază de vapori a dat rezultate bune, pentru oxidarea *m*-xilenului, a *p*-xilenului, a mesitilenului și a pseudocumenului, randamente optime s-au obținut prin procese de oxidare în fază lichidă [4—6].

În cadrul proceselor de oxidare în fază lichidă, au fost realizate procedee industriale care folosesc fie aerul, fie agenți chimici de oxidare [7—11].

Cele mai noi procedee de oxidare a alchilaromatelor în fază lichidă se bazează pe brevetul Barker-Saffer [12]. Procedeele folosesc ca agent de oxidare aerul, iar drept catalizatori se întrebuințează metale grele și săruri de brom. Componenta metalică este formată dintr-unul sau din mai multe metale de valență variabilă, care se folosesc în mod curent în oxidări catalitice, ca, de exemplu, cobalt, mangan sau molibden, sub formă de săruri solubile în faza lichidă a mediului de reacție. Bromul este întrebuințat ca atare sau sub formă de compuși organici sau anorganici.

În unele cazuri, mediul de reacție este constituit de însăși hidrocarbura care urmează a fi oxidată, dar în majoritatea cazurilor este necesară folosirea unui solvent.

Majoritatea acizilor obținuți sînt solizi la temperatura reacției și, ca atare, dificil de manipulat. Un material lichid, care este stabil în condițiile reacției, poate promova un contact optim cu aerul și, deci, poate contribui la creșterea conversiei. Solvenții cu rezultatele cele mai bune sînt acizii organici.

Condițiile de reacție diferă în funcție de hidrocarbura oxidată. Temperatura de reacție variază, de

obicei, între 125 şi 275°C, presiunea folosită ajungînd pînă la 40 atm, pentru a menţine faza lichidă a componentelor [13].

Primele instalaţii industriale concepute pe baza procedeului Barker-Saffer au fost pentru: (a) oxidarea *p*-xilenului la acid tereftalic şi (b) oxidarea unui amestec de xileni reziduali, la un amestec de acizi ftalici izomeri şi acid benzoic [14].

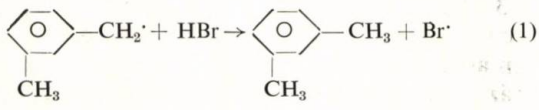
Procedeul poate fi aplicat la conversia majorităţii alchilaromatelor la acizi, cu unul sau mai multe grupări carboxilice legate de inelul aromatic. După cum se cunoaşte, inelul aromatic este stabil în condiţiile oxidării, astfel că numai lanţurile laterale sînt atacate. Grupele metilice prezintă randamentele maxime ale oxidării, lanţurile laterale cu un număr mai mare de atomi de carbon oxidîndu-se mai greu. Alchilul secundar se oxidează, dar cu randamente mai scăzute. Grupa terţiară este mult mai rezistentă la oxidare, astfel că se pot alege condiţii care să-i permită să rămînă intactă sau oxidată la o grupă carboxilică. Toate produsele care conţin grupe carboxilice în poziţia orto, pot fi deshidratate la anhidride. Astfel, anhidrida trimelitică şi dianhidrida piromelitică se pot obţine cu uşurinţă din procesul de oxidare [14].

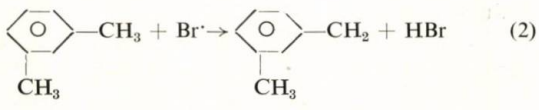
Atomii de halogen ataşaţi la inelul benzenic nu sînt atacaţi în condiţiile oxidării şi apar în produsele rezultate, putîndu-se obţine din mono-, di-, tri- şi tetraclorxilenii acizilor ftalici cloruraţi respectivi. Atomii de halogen din lanţurile laterale sînt, însă, eliminaţi în timpul reacţiei.

Nucleele de naftalină sînt stabile în timpul reacţiei de oxidare, rezultînd acizii mono- şi policarboxilici respectivi. Compuşii heterociclici, care conţin alchili substituiţi la inele aromatice, formează acizi carboxilici. Astfel, 3-metilpiridina se oxidează cu mare uşurinţă la acid nicotinic.

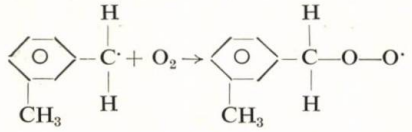
Mecanismul de oxidare

După B i r c h [15], oxidarea xilenilor în prezenţa sărurilor de brom şi a cobaltului, la temperaturi şi presiuni ridicate, decurge după mecanismul homolitic. În prima fază — oxidarea la acid toluic — urmele de săruri de brom constituie promotorii oxidării alchilarilului, acţionînd ca un agent de transfer al lanţului. Atacul în lanţul hidrocarburii ataşate nucleului aromatic are loc invariabil în poziţia alfa, pentru a forma substituenţi ai radicalilor benzilici, în care electronul fără soţ poate hibridiza cu electronii π ai nucleului benzenic:

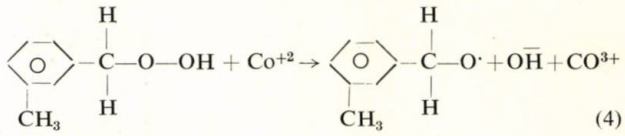

(1)


(2)

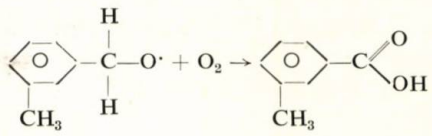
Radicalii obţinuţi formează cu oxigenul elementar peroxizi [16]:



Peroxizii sînt reduşi la aldehide cu ajutorul oxidării cobaltului:


(4)

şi care prin oxidare formează acizi toluici:



R a v e n s [17] a studiat faza a doua a oxidării şi a stabilit ecuaţia:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = K[CO^{2+}][NaBr]^{1/2}[O_2]^{1/2} \qquad (6)$$

Pentru faza de autooxidare, R a v e n s a propus următoarea schemă:

Iniţierea : (7)

$HBr + O_2 \rightarrow Br^{\cdot} + OH_2$ (a)

$RCH_3 + Br^{\cdot} \rightarrow RCH_2 + HBr$ (b)

$RCH_2^{\cdot} + O_2 \rightarrow RCH_2OO^{\cdot}$ (c)

Propagarea : (8)

$RCH_2OO^{\cdot} + RCH_3 \rightarrow RCH_2OOH + RCH_2$ (a)

$RCH_2OOH + CO^{2+} \rightarrow RCH_2O^{\cdot} + CO^{3+} + OH^{\cdot}$ (b)

$RCH_2OOH + CO^{3+} \rightarrow RCH_2OO^{\cdot} + CO^{2+} + H^{+}$ (c)

Terminarea : (9)

$2\ RCH_2OO^{\cdot}$
$2\ RCH_2^{\cdot}$
$RCH_2OO^{\cdot} + RCH_2^{\cdot}$
} produse neradicalice

Bromura de sodiu cu acid acetic furnizează acidul bromhidric:

$$NaBr + HOAc \rightleftarrows NBr + NaOAc \qquad (10)$$

Alte studii [18] au arătat că rolul major al bromului este mai mult de a iniţia decît de a propaga reacţia lanţului radicalic, atît în reacţiile în fază lichidă, cît şi în cele în fază de vapori.

Studii comparative asupra oxidării celor trei izomeri ai xilenului au arătat că *m*-xilenul şi *p*-xilenul se comportă similar, în timp ce *o*-xilenul diferă faţă de ceilalţi doi izomeri, şi anume prin faptul că radicalul *o*-metilbenzil apare mult mai stabil faţă de cazurile izomerilor meta şi para şi preferă să dimerizeze decît să reacţioneze cu oxigenul [19].

După F i e l d s [20], vitezele de oxidare a hidrocarburilor aromatice, determinate prin urmărirea dispariţiei hidrocarburilor, sînt:

Hidrocarbura	$K \times 10^4$ s^{-1}_{-1}
p-xilen	4,49
o-xilen	2,84
m-xilen	1,98
Pseudocumen	1,65
Duren	0,58
Mesitilen	0,5

După cum se constată, *p*-xilenul se oxidează mult mai repede, fiind urmat de *o*- şi *m*-xilen. Acest lucru este chiar reversul bazicităţii celor trei xileni [19] şi

Tabela 1

Compoziția, %	*m*-xilen	66%
	o-xilen	4—8%
	p-xilen	12—18%
	etilbenzen	6—12%
Densitate 15°C		0,865—0,872
Interval de distilare, °C	inițial	137
	final	140,5
Indice de refracție	20°C	1,493—1,500

sugerează un complex de electroni π între hidrocarbura aromatică și radicalul peroxidic sau un alt radical liber, ca și în cazul găsit de R u s s e l pentru atomii de clor.

Programul de sinteză

1. *Principiu de bază*

Sinteza acidului izoftalic are la bază principiile, formulate în brevetul întreprinderii „Sinteza" — Oradea [21] și anume:

1. Se lucrează cu un xilen care rămîne după separarea orto și paraxilenului din amestecul de xileni obținut la Combinatul petrochimic-Brazi. Conținutul în metaxilen al acestei fracțiuni este de circa 66%, celelalte produse aromatice prezente fiind ortoxilen, paraxilen, etilbenzen. Caracteristicile principale sînt redate în tabela 1.

2. Drept solvent pentru acidul izoftalic obținut prin oxidarea metaxilenului se folosesc orto, paraxilenii, etilbenzenul, precum și produsele de oxidare a acestora, înlocuind parțial solvenții mai scumpi folosiți în alte procedee de oxidare.

3. Pentru desăvîrșirea cît mai completă a reacției de oxidare și pentru a asigura un mediu de cristalizare a acidului izoftalic, cu puțin înainte de terminarea reacției de oxidare se adaugă benzen sau acid acetic în masa de reacție.

Benzenul folosit în acest scop este mult mai ieftin decît ceilalți solvenți. Pe de altă parte, benzenul fiind insolubil în apă, recuperarea lui se face printr-o simplă antrenare cu vapori de apă.

În cazul în care pentru desăvîrșirea reacției se adaugă acid acetic, acesta se dozează cînd deja s-au folosit 50—70% din cantitatea totală de oxigen necesară oxidării.

Acest lucru permite ca apa de reacție formată în prima fază a oxidării să poată fi separată de xileni printr-un vas de separare, iar acidul acetic dozat la sfîrșitul reacției să se dilueze numai într-o proporție mult mai mică.

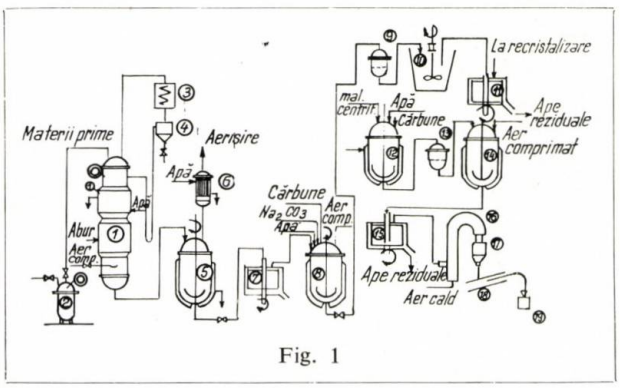


Fig. 1

4. Amestecul de xileni cu un conținut minim de 66% metaxilen este mult mai ieftin decît izomerii respectivi separați, el rezultînd după separarea *o*-xilenului și a *p*-xilenului, folosiți la alte fabricații.

5. Separarea și purificarea acidului izoftalic de celelalte produse s-a realizat prin neutralizarea fracționată și prin folosirea unor diluții corespunzătoare.

2. *Instalația-pilot*

Instalația prezentată în figura 1, a fost confecționată în întregime din oțel inoxidabil și este format dintr-o *coloană de oxidare* de tip vertical *1*, avînd un raport înălțime/diametru de 10/1. Încălzirea și răcirea coloanei se asigură cu ajutorul unei mantale duble montate pe coloană, care este prevăzută cu dispozitive de dozare a aerului, ce asigură o difuzare perfectă, și cu aparatură de determinare continuă a temperaturii și presiunii în amestecul de reacție. Presiunea de regim folosită în cazul oxidării amestecului de xileni la acid izoftalic a fost de 8 atm.

În continuare, instalația este prevăzută cu vas de dozare *2*, schimbătoare de căldură *3*, vas de separare apă *4*, vas de cristalizare *5*, schimbător de căldură *6*, centrifugă *7*, vas de neutralizare *8*, filtru de presiune *9*, vas de precipitare *10*, centrifugă *11*, vas de recristalizare *12*, centrifugă *13*, vas de cristalizare *14*, centrifugă *15* și uscător pneumatic *16*.

3. *Tehnologia de fabricare*

În coloana de oxidare se încarcă amestecul de xileni cu un conținut în metaxilen de circa 66%, apoi se realizează oxidarea cu aer atmosferic în prezența unui catalizator de cobalt solubil în xilen (naftenat de cobalt) și a bromurii de sodiu, temperatura de lucru folosită fiind de 150—180°C, de preferință 160—170°C, iar presiunea în coloana de oxidare de 1—12 atm, de preferință 2—7 atm. Apa de reacție formată în timpul procesului de oxidare a fost eliminată periodic prin vasul de separare din sistem.

3.1. V a r i a n t a c u b e n z e n. În cazul acestei variante, cînd consumul de oxigen măsurat din aerul evacuat și raportat la debitul inițial de aer a scăzut la circa 50% față de oxigenul introdus, s-a adăugat benzen în reactor într-o cantitate de peste 50% față de xilenul încărcat, această cantitate a asigurat o bună desăvîrșire a reacției și un mediu de cristalizare pentru acidul izoftalic format, dizolvînd marea majoritate a impurităților formate, ca, de exemplu, acizii tehnici, acid benzoic, anhidridă ftalică etc.

3.2. V a r i a n t a c u a d a o s f i n a l d e a c i d a c e t i c. Cînd consumul de oxigen măsurat din aerul evacuat și raportat la debitul inițial de aer a scăzut la circa 50%, față de oxigenul introdus, s-a adăugat în reactor acid acetic într-o cantitate de 1—1,5 kg acid acetic/kg de xilen încărcat. Această cantitate de acid acetic a asigurat o desăvîrșire bună a reacției și totodată, un mediu de cristalizare optim pentru acidul izoftalic format.

Produsul oxidat, obținut în cele două variante care pe lîngă acidul izoftalic conține cantități de acid tereftalic, acid *o*-ftalic sau anhidridă ftalică, acid benzoic și acizi toluici, a fost descărcat din coloana de oxidare într-un cristalizator, unde cristalizează întreaga cantitate de acid izoftalic și tereftalic, împreună cu restul

acizilor formați. În apele de cristalizare rămîn acid benzoic și produsele semioxidate ale xilenilor. Separarea acidului izoftalic brut de apele de cristalizare se realizează prin filtrare.

Acidul izoftalic brut a fost încărcat într-un dizolvator prevăzut cu un agitator, peste care s-a adăugat apă în proporție de 20 părți apă la o parte acid izoftalic brut și canitatea de carbonat de sodiu, calculată la acidul izoftalic format, pentru neutralizarea sa. S-a agitat apoi 3—4 ore, timp în care s-a dizolvat practic numai acidul izoftalic, rămînînd nedizolvat acidul tereftalic. S-a adăugat cărbune activ și, după agitare, s-a filtrat. Soluția de sare de sodiu a acidului izoftalic s-a precipitat apoi cu acid sulfuric la un $pH = 1,5$.

În condițiile oxidării amestecului de xileni folosit în acest studiu, acest proces de purificare a asigurat obținerea acidului izoftalic cu o puritate de 95%. În cazul în care nu se face separarea izomerilor conform celor descrise se obține un acid izoftalic cu un conținut de 85% izomer meta.

4. *Studiul condițiilor de sinteză*

Rezultatele medii obținute din cele 48 de probe efectuate pe instalația-pilot, se redau în tabela 2.

Randamentul în acid izoftalic de 85% a fost calculat față de conținutul de 66% *m*-xilen și 16% *p*-xilen existent în amestecul de xileni folosit.

Din datele prezentate rezultă că randamentele optime se obțin în cazul variantei 3.2., care folosește drept solvent acidul acetic. Timpul de reacție în acest caz reprezintă a treia parte din timpul de reacție în cazul variantei 3.1., iar consumul specific este cu circa 50% mai mic decît în cazul oxidărilor fără acid acetic. În ceea ce privește prețul de cost al materiilor prime, el este apropiat ca valoare în cazul celor două variante.

4.1. Indicele de utilizare a reactorului. În figura 2 se prezintă producția de acid izoftalic brut (în grame pe litru reactor și oră) în cazul celor două variante studiate. Se constată că, în cazul variantei 3.2, producția pe volum crește într-un timp mult mai scurt, indicele de utilizare fiind favorabil.

4.2. Variația consumului de oxigen pe parcursul reacției de oxidare. În figura 3 sînt prezentate consumurile de oxigen (în %) în funcție de timpul de desfășurare a reacțiilor de oxidare. Din analiza acestui grafic se constată că oxidarea are loc într-un timp redus în cazul variantei 3.2, față de varianta 3.1.

5. *Caracteristicile acidului izoftalic obținut*

Acidul izoftalic obținut în varianta de sinteză 3.2 are caracteristicile fizico-chimice prezentate în tabela 3.

Tabela 2

	Randament în A I.F. 85%	Timp de reacție, ore	Consum specif. kg. xileni / g AIF 95%	Preț de cost materii prime, lei/kg
Varianta 3.1	39	13	2,10	7,30
Varianta 3.2	73	4	1,15	6,90

Concluzii

În acest studiu se prezintă un procedeu original de obținere a acidului izoftalic cu o puritate de 85 și 95%, pornind de la o materie disponibilă astăzi în România, și anume un amestec de xileni, conținînd min. 66% *m*-xileni, folosit în prezent ca solvent și rămas după separarea *o*-xilenului și *p*-xilenului. Originalitatea procedeului față de cele cunoscute constă în faptul că solventul necesar desăvîrșirii în condiții optime a reacției de oxidare (benzen sau acid acetic) se adaugă înainte de terminarea reacției, și nu la începutul ei, în ambele cazuri cantitatea de solvenți fiind mult mai mică decît solvenții necesari în cazul adăugării de la începutul reacției de oxidare. În afară de acest avantaj, în cazul folosirii benzenului, acesta se recuperează ușor prin antrenare cu vapori de apă, iar în cazul folosirii acidului acetic, el se diluează într-o proporție mai mică datorită faptului că se diluează numai cu apa de reacție care se formează

Tabela 3

	Tip 85	Tip 95
Aspect	pulbere albă	pulbere albă
Indice de aciditate mg KOH/g min	665	675
Umiditate max., %	0,5	0,5
Puncte de topire, °C	318—322	322—325
Acid izoftalic, %*	85 min.	94 min.
Reziduu la calcinare	0,08	0,04

* Determinat polarografic [31]

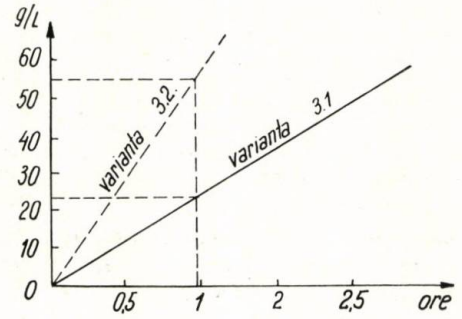


Fig. 2.

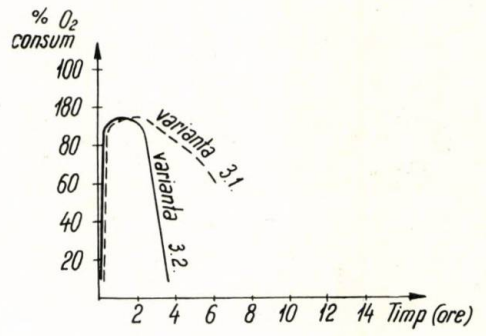


Fig. 3.

într-o perioadă scurtă la sfîrşitul procesului de oxidare a acidului acetic putîndu-se refolosi de 2—3 ori, fără o operaţie de deshidratare. Separarea acidului izoftalic s-a realizat prin dizolvarea fracţionată a acestuia. Această metodă de separare permite obţinerea unui acid izoftalic cu o concentraţie de minimum 94%. Calitatea acidului izoftalic obţinut întruneşte în totalitate exigenţele de calitate.

Bibliografie

1. Burney, D. E., Weismann, G. H. şi Fragen, N., Petroleum Refiner, **38**, 1959, p. 186.
2. Smith, P. V., Newberg, R. G. şi Young, D. W., Ind. Eng. Chem., **12**, 1959, p. 2 576.
3. Weyermuller, C., Chemical Processing, **7**, 1964, p. 26.
4. Gibss, H. D. şi Conover, C., Brevet american 1285117, 1918.
5. Levine, I. E., Chem. Eng. Progr., **43**, 1947, p. 168.
6. Beach, L. K. Brevet american 2509855, 1950.
7. Levine, I. E., Brevet american 2438369, 1948.
8. Loder, D. J., Brevet american 2245528, 1941.
9. Levine, I. E., Brevet american 2653165, 1953.
10. Albert, A. A. şi Kneisly, J. V., Amer. Chem. Soc. **9**, 1953, p. 6 111.
11. Toland, W. C., Hagmann, D. L., Wilkes, J. B. şi Brutschy, F. G., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 5 423.
12. Saffer, A. şi Berker, R. S., Brevet american 2833816, 1958.
13. Towle, P. N., Baldwin, R. N., Petrochemical Development, **43**, 1964, p. 149.
14. Burney, D. E., Weismann, G. N., Gragen, N., Fifth World Petroleum Congres, 1959, Section **IV**, p. 197.
15. Birch, A. J., Quarterly Rev. **4**, 1950, p. 69.
16. Fields, C. W., Selective Oxidation Process Amer. Chem. Soc., Washington, 1965, p. 90.
17. Ravens, D. A. S., Trans Faraday Soc. **55**, 1969, p. 1 768.
18. Rust, F. F. şi Vaugham, W. E., Ind. Eng. Chem., **41**, 1949. p. 2 595.
19. Mc. Caulay, D. A. şi Lien, A. P., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 2 013.
20. Field, E. K. şi Mayerson, S., Advances in Chemistry Series, **76**, American Chemical Society, 1968, p. 400.
21. * * * Brevet R.S.R. nr. 56303, sept., 1973 complementar la Brevet R.S.R. 52513.

▲ ▲ ▲

BREVET Nr. 56635

Dosar nr.: 66752
Data înregistrării: 29.04.1971
Data publicării: 08.03.1974

Autori: chim. Petre Bunea
ing. Teodor Crişan
chim. Nicolae Pătraşcu
ing. Bernard Vaisburch

Int. cl.: Colc 1/16
Cl: 12k, 1/16
C.Z.U.: 661521

Titular: Combinatul petrochimic « Borzeşti »
Gh. Gheorghiu-Dej

Titlul: **Procedeu şi aparat de fabricare a clorurii de amoniu pulverulente**

Invenţia se referă la un procedeu de fabricare a clorurii de amoniu pulverulente din amoniac gazos şi acid clorhidric gazos, cît şi la aparatul de obţinere a acesteia. Prin acest procedeu se obţine un produs cu o puritate de 99% şi se realizează prin alimentarea la nivele diferite în plan vertical a acidului clorhidric gazos şi amoniacului gazos, la nivelul superior fiind alimentat acidul clorhidric, astfel ca să se asigure formarea unei zone de amestecare liniştite, iar căldura de reacţie să se elimine prin schimb termic indirect.

Procedeul se realizează într-un aparat constituit dintr-un cilindru vertical din oţel necăptuşit, prevăzut cu ştuţuri de alimentare a reactanţilor distanţate în plan vertical cu o distanţă egală cu 1/1—1/6 din diametrul, de preferinţă egală 4/1, prevăzut cu manta de răcire şi cu un agitator răzuitor cu racleţi, avînd o turaţie de 1—60 ture/min de preferinţă 20 ture/min, distanţa dintre racleţi şi suprafaţa cilindrului fiind de 1—6 mm, de preferinţă 2 mm.

* * *

Constanța Pârlog, Anișoara Alistar, D. Săndulescu și D. Negoiu

COMBINAȚII COORDINATIVE CU AZOT MOLECULAR

Una dintre problemele cele mai importante ale chimiei anorganice moderne, atît din punct de vedere al aspectului teoretic, cît și din punct de vedere al aplicațiilor tehnologice deosebite este chimia combinațiilor azotului molecular cu combinațiile coordinative ale metalelor de tranziție. În aceste combinații, azotul molecular funcționează ca ligand, și studiile sistematice publicate în ultimii ani au drept scop stabilirea naturii legăturii metal-azot, stabilirea mecanismului de fixare a azotului în sistemele biologice și, în general, determinarea condițiilor de fixare a azotului atmosferic, respectiv, stabilirea condițiilor de obținere a amoniacului prin sinteze la presiune și temperatură obișnuită, prin activarea azotului prin coordinare [1].

Într-adevăr, astăzi se cunoaște o serie de molecule covalente mici, ca H_2, N_2, O_2, care pot interveni în reacții de coordinare de tipul:

$$ML_n + X_2 \rightleftarrows ML_n(X_2)$$

unde $X = H_2$, N_2, O_2, iar ML_n este o combinație coordinativă cu anumite proprietăți. În unele cazuri, aceste combinații corespund la stări de oxidare redusă a metalului, iar ML_n trebuie să aibă o reactivitate nucleofilă mare (pot fi denumiți reactivi supernucleofili) cu o localizare importantă a sarcinii negative pe atomul metalic. Interacțiunea dintre molecula covalentă și metal poate fi considerată ca interacțiune „acid moale", cu un transfer de electroni de la metal la această moleculă; condițiile pe care trebuie să le îndeplinească combinațiile coordinative pentru a asigura această legătură sînt:

— metalul de tranziție trebuie să fie într-o stare de oxidare inferioară;

— liganzii trebuie să fie „moi" (fosfine terțiare, CN, molecule cu electroni delocalizați, ca bazele Schiff);

— combinațiile coordinative sînt, în general, neutre.

Se știe că o serie de combinații coordinative pot coordina sau chiar „activa" moleculele simple într-un mod analog catalizei pe metale; astfel, problema activării prin coordinare constituie astăzi nu numai o problemă a chimiei anorganice, ci și o problemă importantă a cineticii chimice, deoarece în primele etape ale activării catalitice (omogene și eterogene) trebuie să intervină „coordinarea".

Combinațiile cu azot molecular continuă să atragă atenția cercetării teoretice și aplicate, în ultimii ani, prin importanța problemei fixării, dar și prin analogia modelului de activare a ligandului prin coordinare, ca model unic de mecanism elementar al catalizei. În ultimul timp, prin sinteza combinațiilor binare azot-metal, analoge combinațiilor metalcarbonilice (de exemplu dinitrogen-combinațiile de nichel, paladiu și rodiu stabile la temperaturi scăzute), [2—4] se deschide un nou domeniu de cercetare, cu posibilități de extindere numeroase, cele mai importante fiind însă, legate, după părerea noastră, de studiul reacțiilor de suprafață al reacțiilor catalizei eterogene și omogene, de activare prin coordinare a liganzilor și de relația cu activitatea sistemelor biologice de fixare a azotului.

Este interesant să se remarce încercările de interpretare a perturbării, eventual a activării moleculelor închise și coordinate în rețele cristaline ionice, în care cîmpul electric atinge valori mari, de ordinul a $10^8 - 10^9$ V/cm; în acest scop, trebuie să se introducă, pentru un calcul exact, hiperpolarizabilitățile moleculei închise în rețea, și starea moleculei închise este apropiată ionizării [5]. De asemenea, se cunosc studiile referitoare la intensificarea activității catalitice a zeoliților de cracare și izomerizare a hidrocarburilor prin substituția ionilor monovalenți cu ioni bivalenți [6].

Aceste cercetări pot face o legătură între activarea în cataliza eterogenă și în cataliza omogenă și se bazează, de fapt, pe modelul coordinării moleculelor închise în anumite poziții ale rețelei catalizatorului.

Combinațiile cu azot molecular sînt, în general, analoge cu combinațiile metalcarbonilice, cei doi liganzi, N_2 și CO, fiind izoelectronici și prezentînd o serie de proprietăți analoge, după cum se știe, atît în stare solidă (izomorfi) [7], cît și în stare gazoasă, dar și o comportare asemănătoare de ligand neutru.

Această lucrare are drept scop o prezentare succintă a rezultatelor obținute în urma studiilor combinațiilor cu azot molecular.

I. Sinteza dinitrogen-combinațiilor coordinative

De la obținerea primei combinații cu azot molecular $Ru(NH_3)_5N_2^{2+}$, în 1965 [8], prin sinteza directă cu azot gazos, au fost studiate o serie de metode, care se pot clasifica în modul următor:

a) prin reacția directă a unei combinații coordinative cu azot gazos;

b) prin sinteza cu combinații care conțin în moleculă doi, trei atomi de azot legați între ei;

c) prin reacții în care se fixează azot molecular.

Metoda a:

În cazul primei clase de sinteză se pot include reacții de diferite tipuri:

1. Fixarea directă a azotului gazos de o combinație coordinativă, probabil în mod analog fixării „enzimatice" a azotului de către nitrogenaze:

$$MH_n(L)_3 + N_2 \rightleftarrows MH_{n-2}(L)_3(N_2) + H_2$$

Reacția duce la un echilibru relativ rapid de substituție a hidrogenului cu azot. În acest mod au fost sintetizate combinațiile: $Co(N_2)(P\theta_3)$ [9—10], $CoH(N_2)(PR_3)_3$ [11—12], $Ru(H_2)(N_2)(P\theta_3)_3$ [13], $Fe(H_2)(N_2)(P\theta_3)_3$ [14], unde R = = $Et\theta_2$, nBu_3 și o serie de derivați deuterați. Hidroxocombinațiile au fost obținute prin reducere cu borohidrură de sodiu.

2. Unii compuși organometalici, de exemplu titanocenul, au fost sintetizați la —80°C în soluție eterică [15]:

$(\pi\text{-ciclopentadienil})_2Ti_2 + N_2 \rightarrow$

$(\pi\text{-ciclopentadienil})_2TiN_2Ti\ (\pi\text{-ciclopentadienil})_2$

iar într-o lucrare recentă se indică prepararea unei combinații analoge de molibden, la o presiune ridicată de azot, de 250 atm [16].

3. În cazul acvacombinațiilor coordinative de ruteniu, moleculele de apă pot fi înlocuite cu molecule de azot, conform reacției:

$$[RuL_5(H_2O)]^{2+} + N_2 \rightarrow [RuL_2(N_2)]^{2+} +$$

$$[L_5RuN_2RuL_5]^{4+} + H_2O$$

rezultînd combinații mono- și binucleare. Reacția de deplasare a apei din combinația coordinativă, este analogă ca și în cazul altor reactivi nucleofili (CO, RCN, N_2O, py, diferite combinații coordinative) conform tabelei 1, care sintetizează o parte din rezultatele cunoscute.

Tabela 1

REACȚIILE DE OBȚINERE A COMBINAȚIILOR CU AZOT MOLECULAR ȘI CARACTERISTICILE CINETICE DE SUBSTITUȚIE

Substanța	Reactiv nucleofil	Produs	Constanta de viteză (±25°C) 10^2 mol^{-1} ls^{-1}	Energia de activare, kcal/mol
$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{+}$	N_2	$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{+}$	7,1	22,0±0,1
	$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$	$[(NH_3)_5Ru(N_2)Ru(NH_3)_5]^{4+}$	4,2	19,1±0,5
	$[RuNH_3)_4((H_2O)(N_2)]^{2+}$	$[(NH_3)_5Ru(N_2)Ru(NH_3)_4(H_2O)]^{4+}$	2,72	20,4±0,8
	$[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$	$[(NH_3)_5Ru(N_2)Os(NH_3)_4(N_2)]^{4+}$	—	—
	cis $[Os(NH_3)_4(N_2)(CO)]^{2+}$	*cis* $[(NH_3)_5Ru(N_2)Os(NH_3)_4(CO)]^{4+}$	—	—
	cis $[Os(NH_3)_4(N_2)_2]^{2+}$	*cis* $[(NH_3)_5Ru(N_2)Os(NH_3)_4(N_2)]^{4+}$	—	—
cis $[Ru(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$	N_2	$[Ru(NH_3)_4(H_2O)(N_2)]^{2+}$	10,4	20,4±0,2
	$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$	$[(NH_3)_4(H_2O)Ru(N_2)Ru(NH_3)_5]^{4+}$	6,79	18,2±0,1
	$[Ru(NH_3)_4(H_2O)(N_2)]^{2+}$	$[(NH_3)_4(H_2O)Ru(N_2)Ru(NH_3)_4(H_2O)]^{4+}$	7,18	17,1±0,2
$[Ru(H_2O)_6]^{2+}$	N_2	$[Ru(H_2O)_5(N_2)]^{2+}$	—	—
		$[(H_2O)_5Ru(N_2)Ru(H_2O)_5]^{4+}$	—	—
$[Ru(trien)X_2]X$	$N_2 + Zn - Hg + H_2SO_4$	$[(trien)XRu(N_2)Ru(trien)]X_2^{+}$		

4. În cazul combinațiilor coordinative cu hidrogen, de ruteniu și osmiu, reduse cu amalgam de zinc, în prezența azotului, se obțin combinațiile de tipul: $RuX_2(N_2)(H_2O)(THF)$ [17—18].

De asemenea, au fost utilizate ca reducători amalgamele de diferite metale, pentru sintetizarea compușilor de tipul: $ReCl(N_2)(PMe\theta_2)_4$ [19], $OsX(N_2)(PR_3)_3$ [20], *cis*-$Mo(N_2)(PMe\theta)_4$ [21]. *trans*-$Mo(N_2)_2$ (1,2-bisdifenilfosfinoetan)$_2$, $W(N_2)(PMe\theta_2)_4$, $W(N_2)_2$ (1,2-bisdifenilfosfinoetan) [22].

În unele cazuri se poate folosi ca reducător pulberea de zinc în tetrahidrofuran; de exemplu: MoOCl (1,2-bisdifenilfosfinoetan) (THF) este redus în prezența azotului la $MoCl_2(N_2)$ — (1,2-bisdifenilfosfinoetan) și $Mo(N_2)_2$ (1,2-bisdifenilfosfinoetan)$_2$ [23].

În același scop se mai poate utiliza sodiu metalic fin pulverizat:

$$2\,CoCl_2(PR_3)_2 + 2\,PR_3 + 4\,Na \rightarrow (R_3P)_3Co(N_2)Co(PR_3) + 4\,NaCl$$

$$CoCl_2(PR_3)_2 + PR_3 + 3\,Na \rightarrow NaCo(N_2)(PR_3)_3 + 2\,NaCl$$

unde R = fenil sau dietilfenil [24].

5. Un număr mare de acetilacetonați metalici reacționează cu azotul, în soluția unei fosfine terțiare și în prezența unui reducător, ca: alchilaluminiu sau dialchilalcoxid de aluminiu, formînd combinații cu azot de tipul: $CoH(N_2)(PR_3)_3$, $Co(N_2)(P\theta_3)_3$ [9], $NiH(N_2)(PEt_3)_3$ [29], $((C_6H_{11})_3P)_2Ni(N_2)Ni(P(C_6H_{11})_3)_2$ [30] Mo (π-toluen) $(N_2)(P\theta_3)_2$, *trans*-$Mo(N_2)$ (1,2-bisdifenilfosfinoetan)$_2$.

În ultimul timp au fost obținute combinații cu azot molecular cu triarilfosfină (PR_3; R = fenil, ftalil, benzil, naftil, xilil), urmînd o metodă analogă, folosind ca reducător combinații Grignard (bromură de *n*-butilmagneziu), în soluții de eter etilic sau de tetrahidrofuran. Au fost obținute combinații analoge cu liganzi de arsine, stibine și bismutine [27, 28].

În cazul reacției dintre clorura de izopropilmagneziu și $FeCl_3(P\varnothing_3)_2$, în prezența azotului, se obține o combinație cu o compoziție nedefinită, care conține 1 mol N_2 și 2 moli Fe^{2+} [31].

6. Pornind de la unele combinații ale fierului, ruteniului și osmiului, au fost obținute combinații cu anioni hidrură, care reacționează cu azot molecular, după reacția:

$$M(H)Cl(1,2\text{-bisdifenilfosfinoetan})_2 + NaB\theta_4 \overset{N_2}{\rightleftarrows}$$

$$M(H)(N_2)(1,2\text{-bisdifenilfosfinoetan})_2\,B\theta_4 + NaCl$$

Reacția dintre (π-ciclopentadienil) (1,2-bisdimetilfosfinoetan) Fe și $TlBF_4$, în prezența azotului, duce la o combinație de forma: (π-ciclopentadienil) (1,2-bisdimetilfosfinoetan) $Fe(N_2)$ Fe (1,2-bisdimetilfosfinoetan) (π-ciclopentadienil) $BF_4 \cdot 2\,H_2O$.

7. În cazul dinitrogen-combinațiilor cobaltului, sinteza se poate realiza utilizînd complecși cu olefine, printr-o succesiune de reacții:

$$Co(C_8H_{13})(C_8H_{12}) + 2\,L \rightleftarrows Co(C_8H_{13})L_2 + C_8H_{12}$$

$$Co(C_8H_{13})L_2 + L \rightleftarrows Co(C_8H_{13})L_3 \rightleftarrows CoHL_3 + C_8H_{12}$$

$$CoHL_3 + N_2 \rightleftarrows CoH(N_2)L_3$$

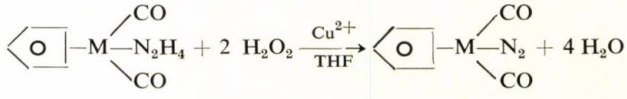
$L = P\theta_3$, $P(CH_3)\theta_2$, $P(C_2H_5)\theta_2$, $P(butil)\theta_2$, $P(C_2H_5)_2\theta$, $P(butil)_2\theta$, $P(butil)_3$, $As\theta_3$;

$Co(C_8H_{13})(C_8H_{12}) = Co$ (π-ciclooctenil) (π-ciclooctadienil-1,5)

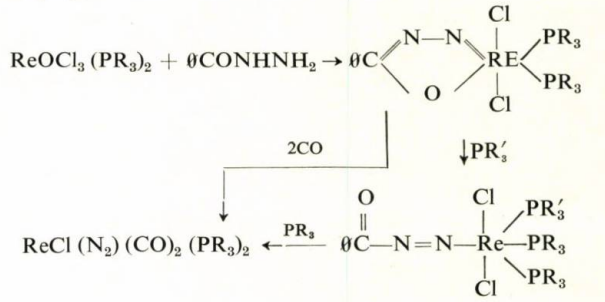
Metoda b:

1. Sintezele dinitrogen-combinațiilor de Ru (II), Ru (IV), Os (II) și Os (IV) se pot realiza prin reacția dintre combinațiile coordinative cu halogen sau amoniac, sau, în cazul OsO_4, cu hidrazină în soluție apoasă. Se obțin compuși de tipul $[M(NH_3)_5N_2]X_2$ (dinitrogen-pentamino-combinații) [34], în general, impurificați cu hidrazină. Se sintetizează prin această metodă și bisdinitrogen-combinații. Astfel, în cazul compusului $OsCl_3$ $[P(butil)_2\theta]_3$ în prezența azotului, se obține, alături de combinația inițială, și compusul de tipul $OsCl_2(N_2)$ $[P(butil)_2\theta]_3$, iar dacă se pornește de la ditiocarbamatul de Fe (II), reacția cu hidrazină duce la un compus nedefinit, dar care prezintă banda caracteristică în I.R. a azotului $\nu_{(N\equiv N)}$ la 2 045 cm^{-1} [35].

Hidrazina poate reacționa chiar în cazul coordinării, de exemplu în combinațiile de mangan și reniu, obținîndu-se [6, 37]:



sau în cazul cînd se utilizează derivați sub forma de hidrazidă [38]:



2. O parte din combinaţiile care se obţin direct cu azot molecular se pot sintetiza şi prin intermediul N_2O, care probabil intervine ca ligand într-o combinaţie intermediară, care apoi este redusă în mediul de reacţie de amalgamul de zinc sau de unii compuşi de crom bivalent [39, 40]:

$$[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+} + N_2O \rightarrow [Ru(NH_3)_5NNO]^{2+} \rightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$$

3. Ionii complecşi cu azot ai ruteniului au fost obţinuţi prin reacţia cu azide metalice [41]:

$$[Ru(NH_3)_5L]^{3+} + N_3^- \xrightarrow{pH=4} [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + L$$

cu observaţia că, în cazul izomerilor *cis*, se obţin dinitrogen-acvacombinaţii, iar la $pH = 9$ se obţine o combinaţie binucleară, probabil prin dimerizarea unui ion intermediar de forma [42]: $[Ru(NH_3)NH]^+$ (nitrin), cu eliminare de doi atomi de hidrogen.

Acidul nitros poate reacţiona cu combinaţiile coordinative care conţin ca liganzi azide, dînd dinitrogen-combinaţii [43, 44]. Azidele organice pot duce la acest tip de combinaţii [45—47]:

$$OsH_4(PR_3)_3 + CH_3C_6H_4SO_2N_3 \rightarrow OsH_2(N_2)(PR_3)_3$$

Metoda c :

1. Sintezele dinitrogen-combinaţiilor pot fi realizate prin reacţii între aminocomplecşi şi acidul azotos [48, 49], de exemplu, în cazul osmiului se obţine:

$$[Os(NH_3)_5L]^{2+} + HNO_2 \rightarrow cis\ [Os(NH_3)_4(N_2)L]^{2+} + 2H_2O$$

($L = CO, N_2$). Aceste reacţii sînt analoge celor de diazotare.

Aminele complexe reacţionează cu oxidul de azot [50]:

$$[Ru(NH_3)_6]^{3+} + NO + OH^- \rightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + H_2O$$

iar în cazul combinaţiilor de platină şi rodiu se pot obţine dinitrogen-combinaţiile corespunzătoare, prin reacţia cu săruri de amoniu [51, 52].

În mod analog se sintetizează compuşii cu azot molecular, prin reacţia dintre nitrozo complecşi şi hidrazină [53]:

$$[Fe(CN)_5NO]^{2-} + N_2H_4 \rightarrow [Fe(CN)_5(N_2)]^{2-}$$

Reacţia în cazul Ru (NO) Cl (*o*-fenantrolin-bisdimetilarsină) Cl_2 duce la formarea unei azide, şi nu la formarea dinitrogen-combinaţiei.

2. Reducerea sărurilor de ruteniu cu praf de zinc, în mediu amoniacal (soluţie sau lichid), duce la obţinerea dinitrogen-combinaţiei, alături de amino-complex [54]:

$$RuCl_3 + Zn + NH_3 \rightarrow Ru(NH_3)_6Cl_2 + Ru(NH_3)_5(N_2)Cl_2$$

În ultimul timp au fost preparate combinaţiile binare cu azot molecular de tipul Rh $(N_2)_n$ ($n = 1$—4), prin condensarea simultană a vaporilor metalici cu azot la temperaturi scăzute, pînă la 10 K [3—4], în matrice de azot sau azot-argon. Obţinerea acestor combinaţii este deosebit de importantă, pentru că oferă posibilitatea de studiu al influenţei creşterii coordinării „*n*" asupra tăriei legăturii metal-ligand, fără intervenţia unor liganzi stabilizatori. În mod analog au fost obţinute combinaţiile de tipul: $Ni(CO)_n(N_2)_{4-n}$, $Ni(O_2)(N_2)_m$ ($n = 1$—3 şi $m = 1$—2) sau compuşi de acelaşi tip cu oxid de carbon şi oxigen.

Metodele de sinteză prezentate au fost aplicate în cazul multor elemente, obţinîndu-se combinaţii cu azot molecular cu metalele indicate în tabela 2.

Tabela 3 conţine combinaţiile coordinative cu azot molecular cunoscute, indicaţii asupra metodei de sinteză aplicate, a solventului, precum şi asupra poziţiei benzii de absorbţie în I.R. a moleculei de azot coordinat.

Combinaţiile cunoscute cu azot molecular pot fi clasificate în trei categorii, în raport cu stabilitatea lor relativă:

a) combinaţii stabile care corespund la $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ $[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$, cu atomi metalici în stări de oxidare superioare, care reţin azot chiar în reacţii de schimb al liganzilor;

b) combinaţii relativ stabile de tipul: $CoH(N_2)(P\theta_3)_3$, $ClIr(N_2)(P\theta_3)_3$, $HRu(N_2)(F\theta_3)_3$, care corespund la stări inferioare de valenţă sau zero ale ionului metalic central, cu liganzi „moi"; aceste combinaţii elimină uşor azotul la vid, prin antrenare cu alt gaz. Ca o caracteristică a stabilităţii termice în vid poate fi utilizată temperatura necesară atingerii presiunii de azot $p = 20$ mm Hg. Azotul poate fi substituit uşor cu alt gaz. Din această serie de combinaţii fac parte şi compuşii sintetizaţi recent, de tipul fosfinelor, arsinelor şi stibinelor terţiare [28];

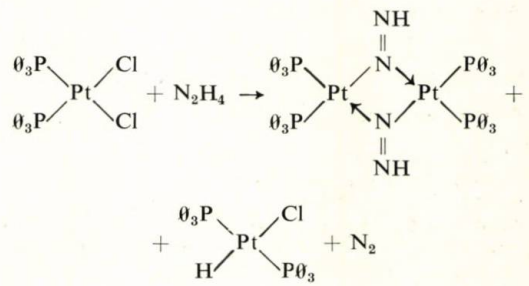
c) combinaţii instabile, care corespund la tipul de combinaţii nitrură şi sînt date de metale în stări de oxidare inferioare; în cazul Ti, V, W, combinaţiile organometalice, de exemplu: Ti (Π $C_5H_5)_2$ şi alte combinaţii analoge.

Combinaţiile de tip „a" şi „b" pot fi considerate analoge cu o chemosorbţie slabă a azotului pe metale nobile, ca în cazul Pd, Pt, Ni, sau cu chemosorbţia slabă la temperaturi scăzute pe metale, cum ar fi Fe, Mo, W, în timp ce combinaţiile de tip „c" corespund la chemosorbţia intensă la temperaturi înalte.

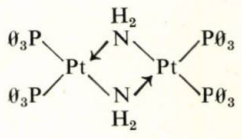
În continuare sînt prezentate rezultatele unor serii de cercetări care au avut drept scop fixarea azotului prin sinteze analoge celor biologice, dar care au dus la sinteza unor combinaţii cu azot de diferite tipuri.

Astfel, P a r s h a l l [55] prezintă un sistem bazat pe o sare de alildiazoniu şi o hidrură complexă a platinei, fără a obţine combinaţia cu azot.

B o n a t t i [56], pornind de la Pt $(P\varnothing_3)_2Cl_2$ şi hidrazină, obţine:

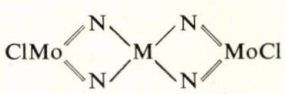


În amestecul de reacţie a fost identificată şi combinaţia de tip amidă:



C h a t t şi colaboratorii [57], încercînd să fixeze azotul la două metale diferite, au obţinut următoarea combinaţie: $P(Et_2\theta)_3Cl_2Re \equiv N — PtCl(PEt_3)_2$, unde apare un singur atom de azot legat de reniu şi platină.

Se cunosc, de asemenea, compuşi de tipul:



unde M este Fe, Ni, Pt, Pd, Ru, Rh, Mn.

Iridiul [58, 59] formează un nitrurocomplex, în care trei atomi de metal sînt legaţi de un singur atom de azot:

Tabela 2

POZIŢIA ÎN SISTEMUL PERIODIC A METALELOR CARE FORMEAZĂ COMBINAŢII CU AZOT MOLECULAR

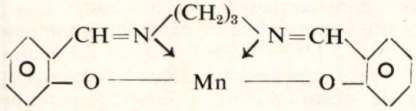
Ti		Mn	Fe	Co	Ni
	Mo		Ru	Rh	
	W	Re	Os	Ir	Pt

Tabela 3.

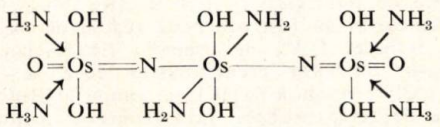
COMBINAȚII COMPLEXE CU AZOT MOLECULAR

Compus	Metoda de obținere	Solubilitate	$\nu(N \equiv N)$, cm^{-1}
1	2	3	4
$[Ru(NH_3)_5(N_2)]Cl_2$	b1, b2, c1, c2	toluen	2 105
$[Ru(NH_3)_5(N_2)]Br_2$	b1, b2, c1, c2	toluen	2 114
$[Ru(NH_3)_5(N_2)]I_2$	b1, b2, c1, c2	toluen	2 129
$[Ru(NH_3)_5(N_2)](BF_4)_2$	b1, b2, c1, c2	toluen	2 144
$[Ru(NH_3)_5(N_2)](PF_6)_2$	b1, b2, c1, c2	toluen	2 167
$\{[Ru(NH_3)_5]_2(N_2)\}(BF_4)_4$	b1, b2, c1, c2	benzen	1980—2 150
$[Ruen_2(N_2)](B\varnothing_4)_2$	a2, b1, c2	benzen	2 130
$[Ruen_2(H_2O)(N_2)](B\varnothing_4)_2$	a3	benzen	2 190
$Ru(H_2O)_3(N_2)Cl_2$	a3	benzen	2 163
$H_2Ru(P\varnothing_3)_3(N_2)$	a1, a4	benzen	2 143
$[Ru(NH_3)_8(H_2O)_4(N_2)_2]^{4+}$	a3	benzen	2 150
$Ru(H_2O)_2(THF)(N_2)Cl$	a3	THF	2 153
$Ru(H_2O)_2(DMF)(N_2)Cl$	a3	THF	2 123
$Ru(H_2O)(py)(N_2)Cl_2$	a3	benzen	2 115
$Ru(H_2O)(NH_3)_2(N_2)Cl_2$	a3, b1	benzen	2 090
$Ru(NH_3)_3(N_2)Cl_2$	b1	benzen	2 080
$Ru(NH_3)_2(C_2H_4)(N_2)Cl_2$	b1	benzen	2 085
$Re(CO)_2(NH_3)L_2(N_2)$	a4	toluen	2220—2 225
$RhCl(P\varnothing_3)_2(N_2)$	a4	benzen	2 152
$IrCl(P\varnothing_3)_3(N_2)$	a4	toluen	2 095
$IrCl(P\varnothing_3)_2(N_2)$	a4	toluen	2 190
$Fe(PEt_3)_4(N_2)$	a1, a6	benzen	2 038
$H_2Fe(PEt\varnothing_2)_3(N_2)$	a1, a6	benzen	2 055—2060
$H_2Fe(PEt\varnothing_2)_2(N_2)$	a1, a6	toluen	1 989
trans$[HFe(depe)_2(N_2)](BF_4)$	a6	benzen	2 090
$H_2[Fe(P\varnothing_3)_2]_2(N_2)$	a1	toluen	2 016
$HCo(P\varnothing_3)_3(N_2)$	a1	benzen	2 093
$Co(P\varnothing_3)_3(N_2)$	a1, a5	benzen	2 100
$(R_3P)_3Co(N_2)Co(PR_3)$	a4	benzen	2 090
$Co[P(p\text{-}CH_3—C_6H_4)_3]_3(N_2)$	a5	benzen	2 100
$Co\{P[(p\text{-}CH_3)_2\text{-}C_6H_5]_3\}_3(N_2)$			
$Co[P(C_6H_5—CH_2)_3]_3(N_2)$			
$Co[P(C_{10}H_7)_3]_2(N_2)$			
$Co[As(C_6H_5)_3]_3(N_2)$			
$Co[As(C_{10}H_7)_3]_3(N_2)$			
$Co[Sb(p\text{-}CH_3)_3—C_6H_3]_3(N_2)$			
$HCo[(p\text{-}CH_3—C_6H_4)_3P]_3(N_2)$	a5	toluen	2 073
$HCo(PEt\varnothing_2)_3(N_2)$	a5	benzen	2 060
$HCo(PEt_2\varnothing)_3(N_2)$	a5	toluen	2 075
$HCo[(p\text{-}Cl—C_6H_4)_3P]_3(N_2)$	a5	benzen	2 067
$HCo[P(n\text{-}C_4H_9)_3]_3(N_2)$	a5	toluen	2 085
$HCo(PEt_3)_3(N_2)$	a5	toluen	2 032
$\{Ni[(PC_6H_{11})_3]_2\}_2(N_2)$	a5	toluen	2 038
$HNi(PEt_3)_2(N_2)$	a5	benzen	2064—2 076
$Ni(P\varnothing_3)_2(N_2)$	a5	toluen	2 028
$Ni[P(p\text{-}CH_3—C_6H_4)_3]_2(N_2)$			
$Ni\{P[(p\text{-}CH_3)_2\text{-}C_6H_3]_3\}_2(N_2)$			
$Ni[P(C_6H_5—CH_2)_3]_2(N_2)$			

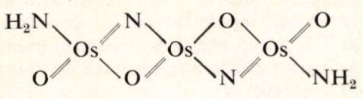
Tabela 3 *(continuare)*

1	2	3	4
$Ni\,[P(C_{10}H_7)_3]_2\,(N_2)$			
$Ni\,[As\,(C_6H_5)_3]_2\,(N_2)$			
$Ni\,[As\,(C_{10}H_7)_3]_2\,(N_2)$			
$Mo\,(P\varnothing_3)_2\,(N_2)$	a5	benzen	2 005
$Mo(\varnothing_2p\text{-}CH_2—CH_2P\varnothing_2)_2N_2$	a4, a5	benzen	1970—2 020
$MoN_2(P\varnothing_3)_2 \cdot C_6H_5CH_3$	a4, a5	toluen	2 005
		toluen	1 292
$W(N_2)_2\,(depe)_2$	a4	THF	2 050
$W(N_2)\,(PMe\varnothing_3)_4$	a4		2 050
$[RuClN_2(das)_2]\,(PF_6)$			
$[Os(NH_3)_5(N_2)]\,Cl_2$	b1	benzen	2010—2 022
$[Os(NH_3)_5\,(N_2)]\,Br_2$	b1	benzen	2028—2 035
$[Os(NH_3)_5\,(N_2)]I_2$	b1	benzen	2033—2 043
$[Os(NH_3)_5\,(N_2)]\,(ClO_4)_2$	b1	benzen	2051—2 062
$[Os(NH_3)_5\,(N_2)]\,(BF_4)_2$	b1	benzen	2 061
$[Os(NH_3)_4\,(N_2)_2]\,Cl_2$	b1, b2	toluen	2102—2 175
$Os(PMe\varnothing)_3\,(N_2)Cl_2$	a4	benzen	2 082
$Os(PMe_2\varnothing)_3\,(N_2)Br_2$	a4	benzen	2 090
$Os(PEt_2\varnothing)_3{}^{15}N_2Cl_2$	a4	benzen	1 998
$Os(PEt_2\varnothing)_3(N_2)Cl_2$	a4	benzen	2 063
$Os(PPr_2\varnothing)_3\,(N_2)Cl_2$	a4	benzen	2 062
$Os(PBu_2\varnothing)_3(N_2)Cl_2$	a4, b1	benzen	2 080
$Os(PEt_3)_3(N_2)Cl_2$	a1	benzen	2 064
$OsH_2(N_2)\,(PR_3)_3$	b1		2 020
$ReCl(\varnothing_2PCH_2P\varnothing_2)_2(N_2)$	a4	cloroform	1 980
$ReCl(PMe_2\varnothing_4(N_2)$	a4	cloroform	1 925
$ReCl(\varnothing_2PCH_2P\varnothing_2)_2(N_2)$	a4	cloroform	1 980
$ReCl(\varnothing_2PCH=CHP\varnothing_2)(N_2)$	a4	cloroform	1 979
$ReBr(\varnothing_2PCH_2CH_2P\varnothing_2)_2(N_2)$	a4	toluen	1 980
$ReCl(PMe\varnothing_2)_4(N_2)$	a4	toluen	1 922

$K_4\,\{N\,[IrH_2O\,(SO_4)_2]_3\}$. Prin piroliza compusului trimer:



se obține:



unde apare osmiu în două trepte de valență diferite, Os(IV) și Os(VI).

II. Reacțiile dinitrogen-combinațiilor

1. *Stabilitatea termică*

Domeniul de temperatură corespunzător combinațiilor cu azot molecular se întinde de la temperaturi scăzute —260°C, în cazul combinațiilor de tipul metal—$(N_2)_n$, fără liganzi de stabilizare, pînă la temperaturi superioare valorii de 200°C, în cazul unor combinații stabile de osmiu și ruteniu.

În general, fără a se putea justifica cu precizie cauzele, impuritățile influențează în mare măsură stabilitatea, micșorînd limita superioară termică a domeniului de stabilitate. De regulă, se poate afirma că, în soluții, combinațiile de acest tip sînt mai instabile decît în stare cristalină pură, independent de natura solventului.

Determinările efectuate asupra reacțiilor de descompunere a compușilor $[Ru\,(NH_3)_5\,(N_2)]^{2+}$, $[Os\,(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$, $Co(N_2)\,(P\theta_3)_3$, $CoH\,(N_2)\,(P\theta_3)_3$, ca și în seria de combinații sintetizate recent, [27,—28], prin metoda cromatografică de gaze,

Tabela 4

TEMPERATURILE, DE DESCOMPUNERE A COMBINAȚIILOR COORDINATIVE CU AZOT MOLECULAR LA PRESIUNEA DE 20 mm Hg.

Temperatura, °C	Combinația
80	$Co[P(C_6H_5)_3]_3N_2$
60	$Co[P(p\text{-}CH_3—C_6H_4)_3]_3N_2$
33	$Co[P(p\text{-}(CH_3)_2—C_6H_3]_3N_2$
50	$Co[P(C_{10}H_7)_3]_3N_2$
30	$Co[P(C_6H_5—CH_2)_3]_3N_2$
35	$Co[As(C_6H_5)_3]_3N_2$
32	$Co[As(C_{10}H_7)_3]_3N_2$
32	$Co\{Sb[p(CH_3)_2C_6H_3]_3\}$
53	$Ni[P(C_6H_5)_3]_2N_2$
47	$Ni[P(p\text{-}CH_3—C_6H_4)_3]_2N_2$
47	$Ni\{P[p\text{-}(CH_3)_2—C_6H_3]_3\}_2N_2$
38	$Ni[P(C_{10}H_7)_3]_2N_2$
38	$Ni[P(C_6H_5—CH_2)_3]_2N_2$
32	$Ni[As(C_6H_5)_3]_2N_2$
25	$Ni[As(C_{10}H_7)_3]_2N_2$
50	$Fe[P(C_6H_5)_3]_2N_2$

arată în mod evident că produsul principal al descompunerii este constituit din azot. Variația stabilității termice este în funcție de diferite variabile structurale legate de natura metalului generator, starea de valență, capacitatea de oxido-reducere, de natura liganzilor stabilizatori discutați. Influența încă nestudiată a unor urme de impurități este hotărîtoare în cinetica descompunerii în vid, în azot purificat sau în aer, în conformitate cu observațiile experimentale și, în etapa actuală, face dificilă stabilirea unor reguli generale asupra vitezei de descompunere.

Încercările de corelare a stabilității termice cu frecvența benzii de vibrație $\nu_{(N\equiv N)}$, și cu poziția metalului în sistemul periodic nu au dus la rezultate pozitive. De exemplu, dinitrogen-aminocombinațiile de osmiu sînt mai stabile decît cele de ruteniu și au o frecvență mai mică, dar observația nu mai este valabilă, în general, la comparația cu combinațiile analoge ale fierului. În seria dihidrogen-dinitrogen-combinațiilor de tipul $M(H_2)(N_2)(P\theta_3)_3$ stabilitatea variază în ordinea $Fe < Ru < Os$ [45].

În seria *trans*- $[MHN_2(1,2\text{-bisdietilfosfinoetan})_2]^+$, frecvența benzii în I.R. $\nu_{(N\equiv N)}$ și instabilitatea scad în ordinea: $Ru > Os > Fe$ [25]. O observație generală care rămîne valabilă în seriile cu mai mulți liganzi moleculari de azot este că bis sau polidinitrogen-combinațiile sînt mai instabile decît mono-dinitrogen-combinațiile.

Din cauza dificultăților de interpretare a stabilității, s-a propus drept criteriu, temperatura necesară atingerii unei anumite presiuni (de exemplu, 20 mm Hg) și variația entalpiei de descompunere determinată din curbele de variație a presiunii de descompunere cu temperatura. Aceste date permit o comparație directă a stabilității conform tabelei 4 [27—28].

Variația entalpiei de descompunere este de ordinul a 8000—12 000 ± 500 cal/mol pentru combinațiile de cobalt, 8 000—10 000 ± 500 cal/mol, pentru combinațiile cu nichel și 14 000 ± 500 cal/mol, pentru combinațiile cu osmiu [27, 28].

Valorile entalpiilor cresc în ordinea $Co \sim Ni < Os$, în concordanță cu constanta de forță a legăturii. Există o proporționalitate a acestora cu diferența între constanta de forță de întindere a legăturii Cotton — Kraihanzel, a moleculei N_2 legate și libere ceea ce se poate interpreta, după părerea noastră, prin trecerea de la caracterul de legătură simplă σ N_2 — M la legături σ, cu o contribuție crescîndă de legătură multiplă $d_\pi — \pi^*$ între orbitalii „d" metalici (3d, 4d, respectiv, 5d) și molecula de azot.

Tabela 5

ENTALPIILE DE DESCOMPUNERE A COMBINAȚIILOR $M(N_2)n$ — kcal/mol.

n	Ni	Rh
4	11,0	9,76
3	9,66	6,78
2	7,68	4,50
1	4,63	3,28

Pentru comparație sînt indicate valorile aproximative ale entalpiilor de descompunere la metal și azot a combinațiilor de tipul $M—(N_2)_n$. Tabela 5 indică creșterea stabilității cu creșterea cifrei de coordinație ($n=1—4$). Comparativ cu datele obținute prin studiul presiunilor de descompunere, se constată în mod evident creșterea stabilității prin efectul ligandului cu fosfor, prin creșterea energiei de legătură de două ori, care are ca efect mărirea domeniului de stabilitate termică pînă în domeniul temperaturilor obișnuite [27—28].

Valorile stabilite sînt comparabile cu datele obținute termochimic de R u s n o c h, [31] pentru formarea dimerului în soluție apoasă în cazul combinației $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$.

Produșii gazoși de descompunere a dinitrogen-combinațiilor corespund la azot, conform determinărilor cromatografice, iar în cazul hidruro-dinitrogen-combinațiilor se obțin în gazul de descompunere hidrogen și azot. În general, la temperaturi ridicate de 100—150°C pentru liganzii de tipul $P\theta_3$, au fost identificate în gaze urme de benzen, ceea ce corespunde astfel la reacțiile de descompunere:

$$CoHN_2(P\theta_3)_3 \rightarrow N_2 + 0{,}5\,H_2 + Co(P\theta_3)_3$$
$$CoHN_2(P\theta_3)_3 \rightarrow N_2 + \theta H + CoP\theta_2(P\theta_3)_2$$

2. *Reacții de oxidoreducere*

Stabilitatea în aer a dinitrogen-combinațiilor este foarte mică, dar dinitrogen-amino-combinațiile ruteniului și osmiului sînt remarcabile prin stabilitatea relativ mare chiar și în soluție și permit, în general, manipularea în aer, fără precauțiile speciale absolut necesare (azot, argon pur sau vid), manipulării celorlalte combinații.

Datele de oxidoreducere sînt necunoscute în general, fiind limitate numai la cîteva reacții, de exemplu reacția de oxidare:

$$ReCl(N_2)(1,2\text{-bisdietilfosfinoetan})_2 \underset{Zn—Hg}{\overset{O_2}{\rightleftarrows}} ReCl(N_2)(1,2\text{-bisdietilfosfinoetan})Cl$$

Frecvența $\nu_{(N\equiv N)}$ corespunde la 1 980 cm^{-1} (în $CHCl_3$) pentru forma redusă și la 2 060 cm^{-1} pentru forma oxidată [60].

Oxidarea ionului $[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ se poate realiza electrochimic la +0,3 V, pe un electrod rotativ de platin (în raport cu electrodul saturat de calomel), obținîndu-se $[Os(NH_3)(N_2)]^{3+}$ care se descompune într-un acvacomplex cu constanta de viteză de ordinul întîi: $2 \cdot 10^{-2}$ s^{-1} la 25°C [61]. În cazul cînd oxidarea este realizată la potențiale superioare, compusul se descompune eliminîndu-se azot, fără a se identifica apariția Os(IV), chiar cu metode speciale de investigație.

Studii analoge în cazul combinațiilor de ruteniu, de exemplu $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$, au dovedit posibilitatea de oxidare ireversibilă la un potențial de +0,72 V, la ionii probabili $[(Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$, însă $[NH_3)_5Ru(N_2)Ru(NH_3)_5]^{4+}$ se oxidează reversibil la 0,5 V pînă la sarcina 5+, care se descompune ulterior la ionul $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ și $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ (constanta de viteză $k_1 = 10^{-1}$ s^{-1}, la 25°C) [31].

Ionul oxidat electrochimic la 0,1 V de forma $(NH_3)_5Ru(N_2) — Os(NH_3)_5^{5+}$, obținut din ionul cu sarcina 4+, este stabil, dar oxidarea la potențiale mai ridicate produce descompunerea cu formare de $[Os(NH_3)_5(N_2)]^{3+}$ și $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$.

În unele cazuri au fost observate reacții de oxidare sub acțiunea radiației U.V., de exemplu $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$, și compusul binuclear corespunzător duce la compusul $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$ în soluție de HCl și la compusul $[Ru(NH_3)_5]^{3+}$, în soluție de NH_3, probabil prin reducerea azotului, fără apariția hidrogenului sau oxidarea $[Ru(NH_3)_5(py)]^{3+}$ și $[Ru(NH_3)_5NCCH_3]^{2+}$, cu degajare de hidrogen [31].

Deosebit de interesante ni se par încercările unor reacții posibile de oxidare — adiție, ale combinațiilor cu valență inferioară a metalului, legate în special de mecanismul reacțiilor catalitice. Ca primă etapă se poate considera formarea complexului cu ligand elementar, urmată de etapa de activare a moleculei de element sau, în general, a moleculelor simple și adiția unei molecule mari, care asigură reacția catalitică.

Se cunosc cîteva cazuri de reacții de acest tip studiate în cazul combinațiilor cu azot sau cu hidrogen.

3. *Reducerea dinitrogen-combinaţiilor*

După cum s-a arătat, activarea moleculei de azot prin formarea unor combinaţii coordinative este realizată prin reacţiile enzimatice sau prin reacţii simulînd acest mecanism. Din cele observate, trebuie să se remarce faptul că, în combinaţiile sintetizate cu azot molecular, azotul este foarte puţin sau, practic, chiar deloc activat la reducere, cu toate că deplasarea benzii de întindere active Raman ($\nu_{N_2} = 2\,330$ cm^{-1}) la banda activă I.R. (ν_{N_2}) = 1 900—2 100 cm^{-1}) corespunde la o importantă perturbare a ordinului de legătură din molecula de azot, ca efect al asimetriei electrice datorită legăturii N_2-metal, dar care nu corespunde, de fapt, unei activări suficiente, în raport cu reacţia de reducere.

Se cunosc cîteva studii de reducere a combinaţiilor cu azot molecular; astfel, studiile polarografice de reducere $[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ nu au stabilit trepte de reducere într-un domeniu larg al condiţiilor de lucru: —1,3 V la pH = 2 şi —2 V la pH = 9, iar un număr mare de reactivi de reducere utilizaţi, chiar de tipul tetrahidruroboratului de sodiu şi ditionitului de sodiu, nu duc la formarea amoniacului [31].

De asemenea, încercările de reducere cu alchillitiu sau cu $KP\Phi_2$ nu au dus la formarea amoniacului [62] în cazul compuşilor de tipul $Co(N_2)L_3$ (L = fosfine).

Pe de altă parte, trebuie menţionate şi studiile lui van Tamelen [63] şi Brintzinger [64], care au reuşit să obţină amoniac, prin reducerea dinitrogen-combinaţiei dimerului titanocenului prin acţiunea naftilsodiului [64] şi hidrazină, prin reducerea cu reactiv Grignard a complexului cu titan. [65]. Probabil că în acest tip de combinaţii legătura N_2 — metal este de alt tip decît în cazul combinaţiilor coordinative cu azot molecular de tipul prezentat anterior.

sibile. De exemplu, în schema 1 se prezintă reacţiile de înlocuire a apei cu azot, în cazul combinaţiilor cu Ru (II), reacţii care au fost studiate cinetic şi termodinamic. Reacţiile de deplasare a azotului cu alţi liganzi sînt, în general, de ordinul global egal cu doi, iar constantele de viteză nu variază într-o mare măsură cu natura ligandului, ceea ce se poate interpreta printr-o legătură slabă a ligandului reactant în complexul activat.

Schema prezintă o serie de reacţii de substituţie a azotului molecular cu alţi liganzi, în cazul combinaţiilor de Ru (II).

În schemele 2 şi 3 sînt prezentate reacţiile de substituţie de echilibru a combinaţiei $HCo(N_2)(P\Phi_3)_3$ cu hidrogen, azot, amoniac (sau etilenă) şi, respectiv, reacţiile de substituţie şi de deuterare a combinaţiei $Co(C_2H_4)(P\Phi_3)_3$ [19].

În cazul substituţiei apei cu azot molecular în combinaţiile cu ruteniu au fost stabilite constantele de echilibru la 25°C [61]:

$$K_1 = \frac{[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}\ (H_2O)}{[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}\ (N_2)} = 3{,}3\cdot 10^4$$

$$K_2 = \frac{[(NH_3)_5RuN_2Ru(NH_3)_5]^{4+}\ (H_2O)}{[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}\ [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}} = 7{,}3\cdot 10^3$$

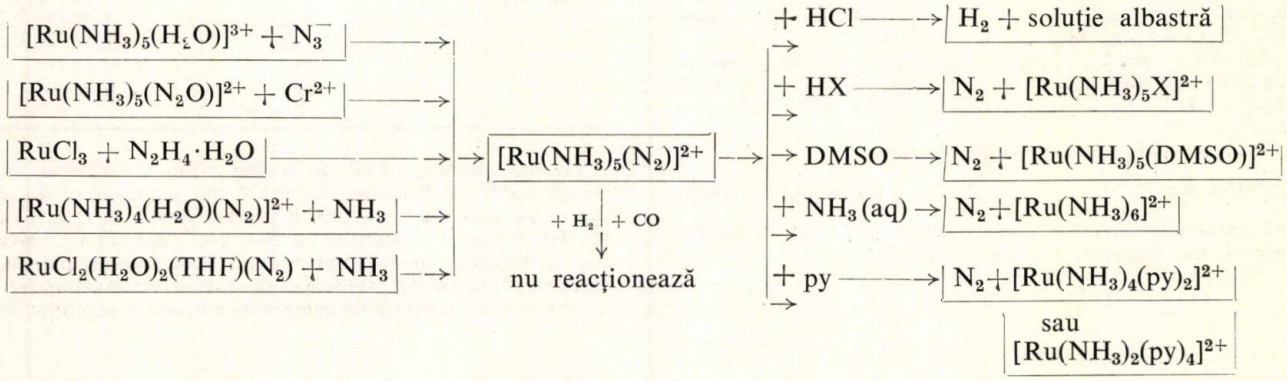
Studiile calorimetrice [31] au stabilit entalpia de reacţie la 25°C, $\Delta H = -22 \pm 2$ kcal mol^{-1}, pentru reacţia globală

$$2\,[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+} + N_2(aq) \rightarrow [Ru_2(NH_3)_{10}(N_2)]^{4+} + 2\,H_2O$$

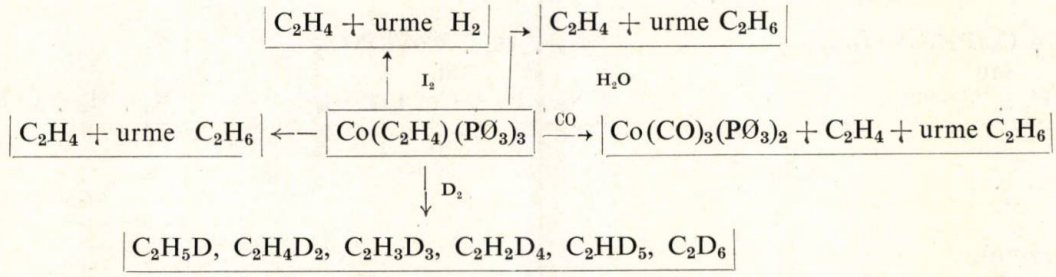
într-un microcalorimetru cu gaz, considerînd că:

$$N_2(g) + aq \rightarrow N_2(aq); \quad \Delta H = -3{,}2 \text{ kcal (la 25°C)}$$

din valoarea constantei Henry.



Schema 1. Reacţii de obţinere şi substituţie a combinaţiilor dinitrogen-pentamino-ruteniului (II).



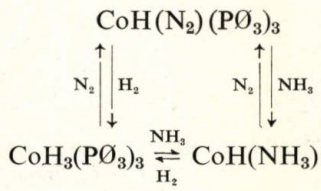
Schem. 2 Reacţii de substituţie şi deuterare a combinaţiei $Co(C_2H_4)(P\Phi_3)_3$.

Rezultatele studiilor experimentale de fixare a azotului prin activare şi reducere la amoniac sînt prezentate într-o serie de publicaţii apărute în ultimul timp şi prezentate în continuare numai schematic [67].

Probabil că procedeul de interes practic, de activare şi reducere a moleculei de azot la amoniac, în condiţii de presiune scăzute, se bazează pe combinaţiile de incluziune grafit-metale alcaline sau grafit-clorură de fier (III) [68].

4. *Diferite reacţii ale dinitrogen-combinaţiilor*

În unele cazuri, combinaţiile cu azot molecular permit substituirea cu alţi liganzi prin reacţii reversibile sau irever-



Schema 3. Reacţii de substituţie de echilibru a combinaţiei $CoH(N_2)(P\Phi_3)_3$ cu N_2, H_2, NH_3, (sau C_2H_4).

Studiile cinetice asupra reacţiilor de sinteză şi de schimb sînt relativ puţine şi limitate, de fapt, la dinitrogen-combinaţiile cu ruteniu, mai stabile; tabela 1 conţine cîteva din datele cunoscute pentru reacţiile de deplasare a acvacombinaţiilor cu azot cu reactivi nucleofili.

P a g e [61] consideră că formarea combinaţiilor $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ (A_1) şi $[Ru(NH_3)_5)_2]^{4+}$ (A_2) din $Ru(NH_3)_5X^{2+}$ (A) are loc prin mecanismul:

$$A + N_2 \xrightarrow{k_1} A_1$$

$$A + A_1 \xrightarrow{k_2} A_2$$

cu ecuaţiile respective de viteză:

$$\frac{dC_{A_2}}{dt} = k_1' C_A C_{A_2}$$

şi:

$$\frac{dC_{A_1}}{dt} = k_1' C_A C_{N_2} - k_2 C_A C_{A_1},$$

deci pentru o soluţie saturată cu azot gazos la o anumită presiune şi temperatură:

$$\frac{dC_{A_2}}{dt} = k' C_A - k_2 C_A C_{A_1}$$

Studiul cinetic a fost realizat prin determinarea concentraţiei A_1 care corespunde stabilirii absorbantei la 222 nm; a fost determinată valoarea $k_1' = 4{,}4 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ la 25°C. Prin utilizarea absorbanţei la 222 nm şi, respectiv, 262 nm se obţin concentraţiile la un moment dat A_1 şi A_2, calculîndu-se valoarea $k_2 = 4{,}2 \cdot 10^{-2}\ l mol^{-1}\ s^{-1}$ (la 25°C) şi o energie de activare $E = 19{,}9 \pm 0{,}5$ kcal/mol.

S h i l o v şi S h i l o v a [17, 18] au studiat cinetica reacţiilor de formare a combinaţiilor $RuCl_2L_3$ (L = Cl, H_2O, THF), $Ru(N_2)L_3$, $RuCl_2L_3$(THF) prin reducerea $RuCl_3$ cu zinc.

T a u b e [70], studiind reacţia de schimb:

$$[(NH_3)_5 Ru(H_2O)]^{2+} + N_2O \rightleftarrows (NH_3)_5 Ru(N_2O)^{2+} + H_2O$$

în prezenţa Cr^{2+}, arată formarea combinaţiei $[(NH_3)_5Ru(N_2)]^{2+}$ determinînd mărimile termodinamice ale reacţiei:

$$\Delta G^0_{298} = -0{,}9 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^0_{298} = -2{,}4 \text{ kcal/mol}$$

şi:

$$\Delta S^0_{298} = -11 \text{ cal. mol}^{-1}\ K^{-1},$$

iar pentru reacţia de echilibru de deplasare:

$$[(NH_3)_5 Ru(N_2O)]^{2+} + N_2 \rightleftarrows [NH_3)_5 Ru(N_2)]^{2+} + N_2O$$

cu $\Delta G^0_{298} = -5{,}6$ kcal/mol.

E l s o n [61] arată că mecanismul de înlocuire a apei cu azot poate corespunde la o reacţie S_{N_2}:

$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + N_2 \xrightarrow{k} [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + H_2O$$

fie la o reacţie de disociere S_{N_1} urmată de legarea azotului:

$$Ru(NH_3)_5(H_2O) \rightleftarrows [Ru(NH_3)_5]^{2+} + H_2O$$
$$[Ru(NH_3)_5]^{2+} + N_2 \rightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$$

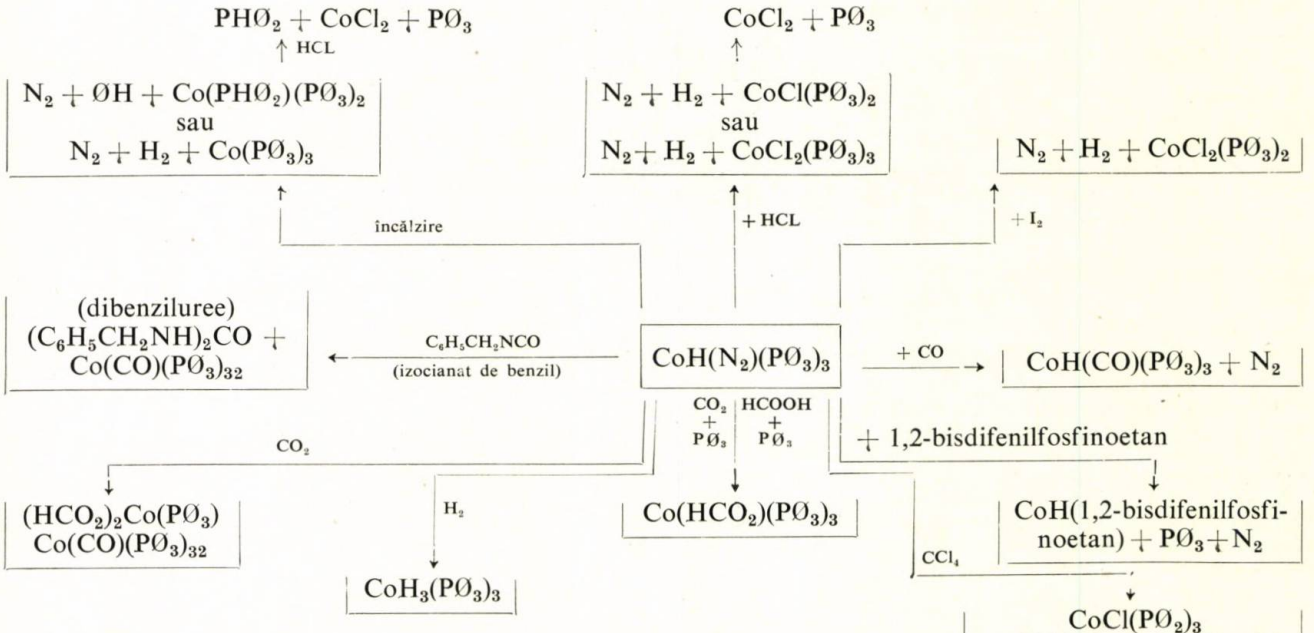
Studiind cinetica reacţiilor de substituţie cu N_2O, CO, izonicotinamida, *py*, se obţin constantele de viteză prezentate în tabela 6.

Tabela 6

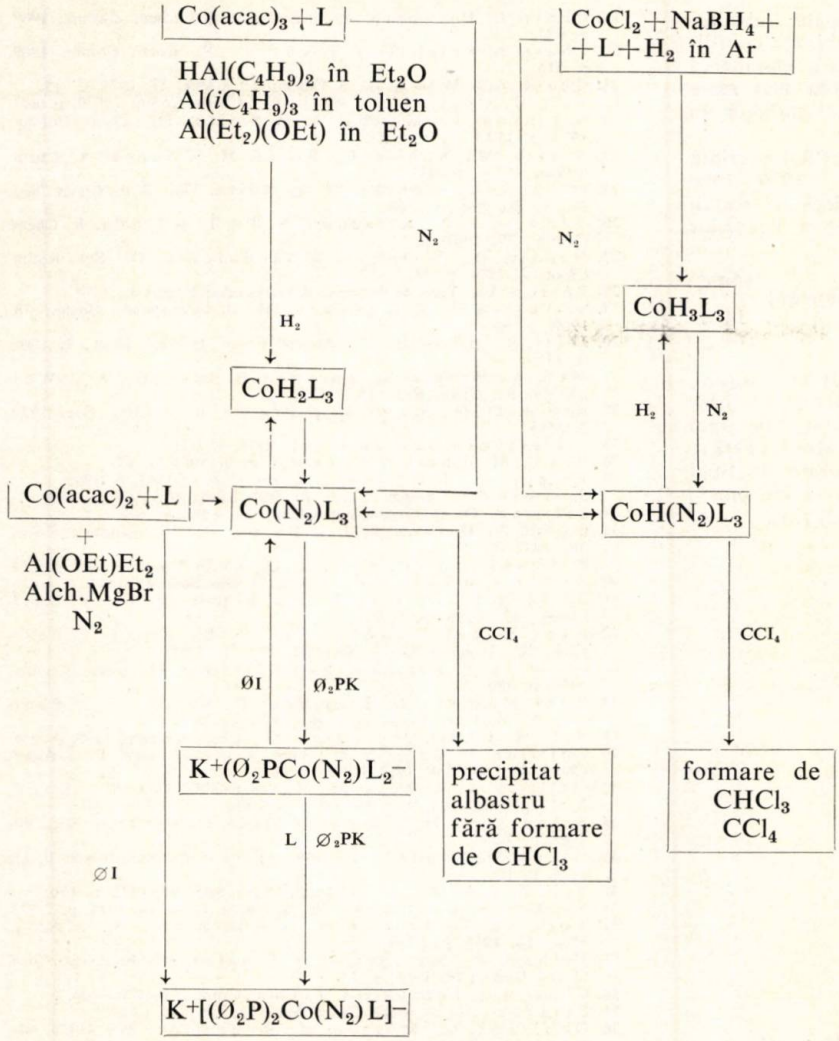
CONSTANTELE DE VITEZĂ DE SUBSTITUŢIE LA 25°C.

Combinaţia	Reactiv nucleofil (L)	k, $l mol^{-1}\ s^{-1}$
$Ru(NH_3)_5L$	N_2	$4{,}2 \cdot 10^{-2}$
	N_2O	$7{,}2 \cdot 10^{-2}$
	CO	$12 \cdot 10^{-2}$
	py	$11{,}8 \cdot 10^{-2}$
	ina	$6{,}0 \cdot 10^{-2}$

Valorile obţinute, fiind de acelaşi ordin de mărime, nu permit stabilirea mecanismului exact, dar dovedesc că aceşti liganzi au un caracter nucleofil practic identic în raport cu Ru (II). În cazul mecanismului S_{N_2} este necesară formarea unui intermediar cu structură piramidală cu secţiune pătrată, iar în cazul reacţiei S_{N_1}, trebuie să se observe o interacţiune *cis*. Se observă din tabela 1 că energia de activare a reacţiilor de



Schema 4. Reacţii de substituţie a azotului în combinaţia $CoH(N_2)(PØ_3)_3$.



Schema 5

Reacţiile de sinteză a dinitrogen combinaţiilor $Co(N_2)L_3$ şi $CoH(N_2)L_3$.

formare a dinitrogen combinaţiei cu ruteniu monomer este cu 2—3 kcal/mol mai mare decît pentru formarea dimerului.

Schemele de reacţie (4—5) prezentate arată că azotul molecular se comportă ca un ligand obişnuit, dar, desigur, trebuie considerat ca un ligand slab legat; azotul se poate înlocui cu amoniac sau cu alţi liganzi; în unele cazuri, ligandul reactant înlocuieşte şi alţi liganzi din moleculă, în afara moleculei de azot (de exemplu, *py*), iar în cazul unor reactivi ca acizi halogenohidrici (HCl), azotul este eliminat, iar metalul trece într-o formă superioară de valenţă, probabil din cauza oxigenului din aer sau a halogenului format în prezenţa aerului.

În diagramele alăturate sînt prezentate schematic reacţiile importante de sinteză a dinitrogen-combinaţiilor de cobalt şi reacţiile dinitrogen-hidrură de Co(I).

După cum s-a arătat, sînt posibile două forme ale combinaţiei cu azot: $CoH(P\theta_3)_3(N_2)$ şi $Co(N_2)(P\theta_3)_3$ preparate din $CoH_3(P\theta_3)_3$ şi azot, respectiv din $CoH_2(P\theta_3)_3$, sau reducerea $Co(acac)_2$ în prezenţa azotului. Între cele două forme se observă o trecere lentă, chiar în stare cristalină, la temperatură obişnuită, de la dinitrogen hidruro Co(I) la dinitrogen Co(o).

Se observă că numai dinitrogen-hidruro Co(I), respectiv, dihidrogen-hidruro Co(I) reacţionează cu tetraclorura de carbon în atmosferă de argon, conducînd la formarea cloroformului, cu o bandă specifică de absorbţie în I.R. (1217 cm^{-1}), şi a tetracloretilenei (910 cm^{-1}), în soluţie formîndu-se $CoCl_2(P\theta_3)_2$ (albastru-verde). Prezenţa hidrogenului poate fi pusă în evidenţă cromatografic, direct prin introducerea soluţiei combinaţiei în cromatograf sau prin analiza gazului rezultat din reacţia cu apa. De asemenea, poate fi determinat prin aplicarea metodei susceptibilităţii magnetice.

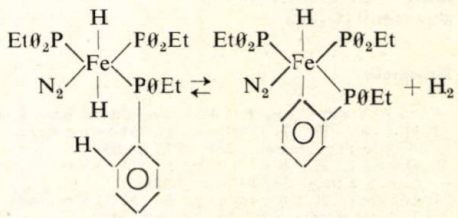
Comparaţia între proprietăţile combinaţiilor de ruteniu şi cobalt nu se poate face din examinarea schemelor de reacţie, deoarece trebuie subliniat faptul că reacţiile dinitrogen-combinaţiilor cu ruteniu decurg în soluţie apoasă, spre deosebire de cazul combinaţiilor cu cobalt, care decurg în soluţie anhidră, fiind instabile în apă.

Se observă caracterul reversibil al reacţiilor de înlocuire a amoniacului şi azotului în sistemul cu cobalt, spre deosebire de cazul ruteniului. Deoarece activarea nitrogenazei nu este inhibată de amoniac, care se leagă mai slab decît alţi liganzi, combinaţiile cu fosfine trebuie să corespundă într-o măsură mai mare cu sistemul enzimatic.

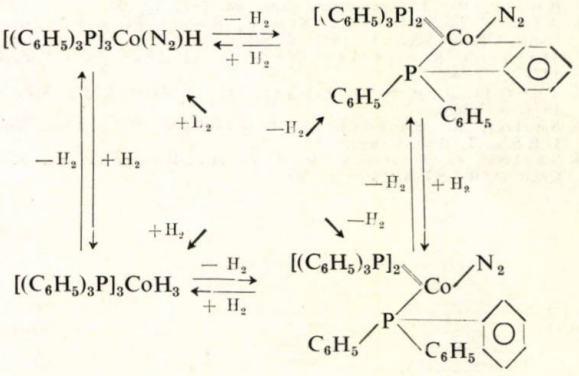
În comparaţie cu combinaţiile cu ruteniu, combinaţiile cu osmiu $[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ nu au fost obţinute prin reacţia de deplasare a apei de coordinare; legătura $Os-N_2$ este mai tare decît legătura $Ru-N_2$, deoarece azotul legat de osmiu nu se poate înlocui cu CO, py, SO_2, H_2 etc. În cazul halogenilor liberi (X_2) aceştia oxidează osmiul la $[Os(NH_3)_5X]^{2+}$.

Reacţiile şi proprietăţile combinaţiilor cu fosfine în cazul ruteniului şi fierului: $RuH_2(N_2)(P\varnothing_3)_3$, [71], respectiv, $FeH_2(N_2)(PR_3)_3$ au fost studiate într-o măsură mai mică în ultimii ani, în comparaţie cu combinaţiile cu cobalt, dar, în general, prezintă caracteristici asemănătoare.

Este interesant de menţionat reacţiile fotochimice de tipul



în care se elimină hidrogen (poziţia orto), analoge ca mecanism cu reacţiile de schimb H — D ale $RuH_2(N_2)(P\varnothing_3)_3$ şi $CoH(N_2)(P\varnothing_3)_3$. Astfel, a fost stabilit că în combinaţia cu cobalt sînt substituiţi 19 atomi de hidrogen, ceea ce argumentează legătura orto metal-C (inel aromatic):



mecanism care interpretează stabilitatea combinaţiilor cu liganzi de arilfosfine.

Compuşii de tip *trans* $IrCl(N_2)(PR_3)_2$ (plani) pierd azotul prin substituire cu diferiţi liganzi, trecînd în combinaţii tetracoordinate plane ale Ir(I) şi combinaţii penta-respectiv

hexacoordinate ale Ir(III); hidrogenul nu poate substitui azotul, iar maleatul de etil formează noi combinații coordinative cu cifre de coordinație superioare, fără eliminarea azotului. Acest tip de combinații prezintă cea mai mare frecvență a benzii ν (N ≡ N) = 2 190 cm^{-1} stabilită în dinitrogen-combinațiile neutre [72].

Combinațiile cu reniu de tipul $ReCl(N_2)(PR_3)$ prezintă limita inferioară a deplasării benzii ν (N ≡ N) = 1920—1980 cm^{-1}, care indică, desigur, cea mai puternică legătură metal-azot, ilustrată și prin reacțiile de substituție a liganzilor fosfinici, fără eliminarea azotului:

$$ReCl(N_2)\ [P(CH_3)_2\theta]_4 + 2\ (1,2\text{-bisdifenilfosfinoetan}) \xrightarrow[14\ h]{100^\circ C} ReCl(N_2)\ (1,2\text{-bisdifenilfosfinoetan})_2$$

și, de asemenea, prin oxidarea Re (I) la Re (II) cu halogeni, fără ruperea legăturii Re — N_2, după cum s-a arătat. Dinitrogen-combinațiile reniului cu diferite combinații de tipul $ScCl_3$, $CrCl_3(THF)_3$, $TiCl_3(THF)_3$, $ZrCl_4$, $MoCl_4(THF)_2$, $Pt_2Cl_4(PEt_3)_2$, dau combinații moleculare chelate de tipul 1:1 și 2:1, în care ν (N ≡ N) scade la 1 700—1 880 cm^{-1}, ceea ce dovedește o legătură (Re — N_2 — metal) [73].

Prescurtări și simboluri

Bu = butil
das = *o*-fenilenbisdimetilarsina
depe = 1,2-bisdietilfosfinetan
DMF = dimetilformamida
DMSO = dimetilsulfoxid
Et = etil
ina = izonicotinamida
L = ligand
M = atom metalic
Me = metil
py = piridina
R = radical organic
THF = tetrahidrofuran
trien = trietilentetramina
ø = fenil (C_6H_5)

Bibliografie

1. van Tamelen, E., Accounts. Chem. Res., **3**, 1970, p. 361.
2. Huber, H., Kurndig, E., Moskovitz, M. și Ozin, G., Nature Phys. Science, **235**, 1972, p. 98.
3. Huber, H., Kurndig, E., Moskovitz, M. și Ozin, G., Can. J. Chem., **51**, 1973, p. 3 332.
4. Huber, H., Kurndig, E., Moskovitz, M. și Ozin, G., J. Amer. Chem. Soc., **95**, 1973, p. 332.
5. Săndulescu, D., Teză de doctorat, Institutul de petrol, gaze și geologie, București, 1968.
6. Pikert, P., Proceedings of 3^{-th} International Congress on Catalysis, Amsterdam, 1964.
7. Wyckoff, R., „Crystal Structures" **7**, Interscience New York, 1960.
8. Allen, A. și Senoff, C., Chem. Comm., 1965, p. 621.
9. Speier, G. și Marko, L., Inorg. Chem. Acta., **3**, 1969, p. 126.
10. Misono, A., Uchida, V., Saito, T. și Song, K., Chem. Comm., 1967, p. 419.
11. Sacco, A. și Rossi, M., Chem. Comm., 1968, p. 316.
12. Sacco, A. și Rossi, M., Inorg. Chem. Acta., **2**, 1968, p. 127.
13. Knoth, W., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1972, p. 104.
14. Aresta, M., Giannocearo, P., Rossi, M. și Sacco, A., Inorg. Chem. Acta., **5**, 1971, p. 203.
15. Marvich, R. și Brintzinger, H., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 1971, p. 2 046.
16. Thomas, J. și Brintzinger, H., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1972, p. 1 386.
17. Shilov, A., Shilova, A. și Brodko, Yu., Kinet. Catal. U.R.S.S., **7**, 1966, p. 685.
18. Shilov, A., Shilova, A. și Vostroknutova, Z., Kinet. Catal. (U.R.S.S.), **8**, 1968, p. 769.
19. Chatt, J., Dilworth, J. și Leigh, G., Chem. Comm., 1969, p. 687.
20. Chatt, J., Leigh, G. și Richards, R., Chem. Comm., 1969, p. 515.
21. Chatt, J. și Wedd, A., J. Organomet. Chem. **27**, 1971, C. 15.
22. Bell, B., Chatt, J. și Leigh, G., Chem. Comm., 1970, p. 842.
23. Atkinson, L., Mawby, A. și Smith, D., Chem. Comm., 1971, p. 157.
24. Aresta, M., Nobile, C., Rossi, M. și Sacco, A. Chem. Comm., 1971, p. 781.
25. Misuno, A., Uchida, Y. și Saito, T., Bull. Chem. Soc. Japan., **40**, 1967, p. 700.
26. Yamamoto, A., Kitazume, S., Pu, L. și Ikeda, S. Chem. Comm., **79**, 1967, p.
27. Negoiu, D., Pârlog, C. și Săndulescu, D., Rev. Roum. Chim., **3**, 1974, p. 387.
28. Pârlog, C., Teză de doctorat, Universitatea București, 1974.
29. Srivastva, S. și Bigorgne, M., J. Organomet. Chem., **18**, 1969, p. 30.
30. Jolly, P. și Jonas, K., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **7**, 1968, p. 731.
31. Men, A., Harris, R., Locsher, B., Stevens, J. și Whiteley, R., Chem. Rev., **73**, 1973, p. 11.
32. Bancroft, G., Mays, M. și Prater, B., J. Chem. Soc., 1970, A 2146.
33. Silverthorn, J., Chem. Comm., 1970, p. 1 310.
34. Rossi, M. și Sacco, A., Chem. Comm., 1969, p. 471.
35. Fergusson, J. și Love, J. Chem. Comm., 1969, p. 399.
36. Seliman, D., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **10**, 1971, p. 919.
37. Seliman, D., J. Organomet. Chem., **36**, 1972, p. 627.
38. Chatt, J., Dilworth, J. și Leigh, G., J. Organomet. Chem. **36**, 1972, C 27.
39. Diamantis, A. și Sparrow, G., Chem. Comm., 1970, p. 819.
40. Armor, J. și Taube, H., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 1971, p. 6 476.
41. Allen, A. Eliades, T., Harris, R. și Reinsalu, P. Can. J. Chem., **47**, 1969, p. 1 605.
42. Kane Maguire, L. Sheridan, P., Basolo, F. și Pearson, R., J. Amer. Chem. Soc., **92**, 1970, p. 5 865.
43. Douglas, P., Feltham, R., și Metzger, H., Chem. Comm., 1970, p. 889.
44. Kane Maguire, L., Sheridan, P., Basolo, F. și Pearson, R., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 5 295.
45. Bell, R. Chatt, J. și Leigh, G., Chem. Comm., 1970, p. 576.
46. Collman, J., Kubata, M., Sun, J. și Vastine, F., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 169, 1967, p. 169.
47. Collman, J., Kubata, M., Vastine, F., Sun, J. și Kand, J., J. Amer. Chem., Soc., **90**, 1968, p. 5 430.
48. Schedegger, H., J. Armor și H. Taube, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 3 263.
49. Green, M., Sanders, J. și Whiteley, Z., Naturforsch. B, **23**, 1968, p. 106.
50. Pell, S. și Armor, J., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1972, p. 686.
51. Volkov, V. și Volkova, L., J. Neorg. Him., **16**, 1971, p. 2 592.
52. Volkova, L., Volkov, V. și Chernikov, S., J. Neorg. Him., **16**, 1971, p. 2 594.
53. Felham, R., Metzger, H. și Singler, R., Proc. Int. Conf. Coord. Chem., **12**, 1969, p. 225.
54. Chatt, J. și Fergusson, J., Chem. Comm., 1968, p. 126.
55. Parshall, G., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 1967, p. 1 822.
56. Dobinson, G., Morson, R., Robertson, G., Ugo, R., Conti, F., Morelli, D., Cenini, S. și Bonatti, F., Chem. Comm., 1967, p. 739.
57. Chatt, J. și Fergusson, J., Chem. Comm., 1969, p. 515.
58. Murry, R. și Smith, C., Coord. Chem. Rev., **3**, 1968, p. 429.
59. Chatt, G. și Heaton, B., Chem. Comm., 1968, p. 274.
60. Chatt, J., Guns, H., Leigh, G. și Sanders, J., Chem. Comm., 1970, p. 90.
61. Elson, C. și Page, J., Can. J. Chem., **49**, 1971, p. 207.
62. Speier, G. și Marko, L., J. Organomet. Chem., **21**, P, 1970, p. 46.
63. van Tamelen, E., Rudler, H., Cretney, W., J. Amer. Chem. Soc., **92**, 1970, p. 5 251.
64. Bercaw, J., Bell, L. și Brintzinger, H., J. Amer. Chem. Soc., 1972, p. 1 219.
65. Shilov, A. și Shilova, A., Kinet. Catal. U.R.S.S., **10**, 1969, p. 1 402.
66. Büttner, W., Z. Chem., **9**, 1969, p. 219.
67. Volpin, M., Shur, V., „Chemical Fixation of Molecular Nitrogen in Organometallic Reactions", ed. Wiley Interscience, New York, **I**, 1970.
68. Ichikava, M. și Sudo, M., Chem. Comm., **3**, 1972, p. 176.
69. Yamamoto, A., Sun Pu, L. și Ikeda, S., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 1971, p. 371.
70. Armor, J. și Taube, H., J. Amer. Chem. Soc., **92**, 1970, p. 6 170.
71. Ikeda, S. și Yamamoto, A., J. Amer. Chem. Soc., **92**, 1970. p. 3 011.
72. Uguagliatti, P. Deganello, G., Busetto, L. și Belluco, U. Inorg. Chem., **8**, 1969, p. 1 625.
73. Chatt, J., Fay, R., Richards, R., J. Chem. Soc. A 702, 1971.

Irina Ionescu şi D. Turtoi

Proprietăţile de schimb anionic ale azotatului bazic de bismut, $[Bi(OH)_2NO_3]_4 \cdot BiO(OH)$, în condiţii dinamice

Azotatul bazic de bismut sau bismutul subnitric se prezintă ca o pulbere albă, amorfă sau slab cristalină, este insolubil în apă şi în solvenţi organici [1]. Se fabrică industrial prin hidroliza incompletă a soluţiilor de azotat de bismut la o valoare a *p*H-ului = = 1,6—1,8 [2]. Reacţia de hidroliză este următoarea:

$$5Bi(NO_3)_3 + 10\ H_2O \rightleftarrows [Bi(OH)_2NO_3]_4 . BiO(OH) + 11HNO_3 \quad (1)$$

De obicei, în urma hidrolizei, se obţin amestecuri de azotaţi bazici, care după o omogenizare îndelungată în mediu de reacţie [3—7] trec într-un compus definit.

Într-o lucrare anterioară [8] s-a arătat că schimbul anionic pe bismut subnitric se produce pe seama ambelor grupe anionice existente în moleculă, şi anume — nitrice şi oxidrilice. Reacţia de schimb ionic este următoarea:

$$n[Bi_5O(OH)_9(NO_3)_4] + mCl^- \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows (n-x)[Bi_5O(OH)_9(NO_3)_4] + x[Bi_5O(OH)_{9-i}(NO_3)_{4-j}Cl_{i+j}] + (m-xi-xj)Cl^- + xiOH^- + xjNO_3^- \quad (2)$$

De asemenea, s-a arătat că, în condiţii dinamice, nu este posibilă utilizarea sa din cauza rezistenţei hidraulice ridicate pe care o are la trecerea lichidelor. Pentru a înlătura acest inconvenient, s-a propus granularea produsului pulverulent cu un liant, care să nu ia parte la reacţiile de schimb ionic şi să fie permeabil pentru ioni. Acestor cerinţe le corespunde foarte bine colodiul.

Bismutul subnitric luat în studiu a fost amestecat cu cantităţi diferite de soluţie de colodiu 4% în eter etilic, pentru a se obţine produse cu conţinut de colodiu de 1,00, 1,25 şi, respectiv, 1,50%.

După omogenizare, pasta obţinută s-a trecut printr-un extruder de laborator. Materialul obţinut, a fost uscat la temperatura camerei şi apoi sortat în fracţiuni granulometrice. Testările mecanice asupra granulelor cu conţinut diferit de colodiu au arătat că ele au o rezistenţă mecanică comparabilă cu a răşinilor schimbătoare de anioni. În continuare, s-au făcut determinări cu produsul granulat cu un conţinut de 1,50% colodiu, care prezintă rezistenţă mecanică mai ridicată. În tabela 1 se prezintă variaţia densităţii azotatului bazic de bismut de diverse granulaţii.

Este de aşteptat ca mărimea granulelor de azotat bazic de bismut să aibă ca efect o anumită influenţă asupra capacităţii de schimb, ca urmare a mascării sterice a grupărilor ionogene. Pentru a evidenţia acest efect, s-a studiat variaţia capacităţii de schimb în funcţie de dimensiunile particulelor. S-au folosit coloane de sticlă cu diametrul de 15 mm, încărcate cu cîte 25 g anionit granulat. Prin coloane s-a trecut o soluţie de clorură de sodiu 1 N, cu un debit de 0,5 ml/min, iar în efluent s-a determinat conţinutul

Tabela 1

DENSITATEA AZOTATULUI BAZIC DE BISMUT GRANULAT

Nr. crt.	Dimensiunile granulelor, mm	Densitatea, g/cm³		Volum liber, %
		aparentă	reală	
1	0,2—0,6	1,28	1,47	12,4
2	0,6—1,4	1,17	1,42	16,9
3	1,4—3,0	0,98	1,28	23,5

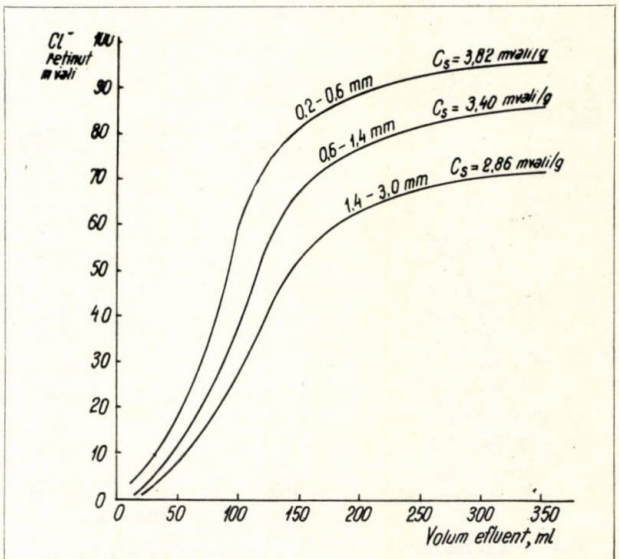


Fig. 1. Reţinerea ionului de clor pe azotatul bazic de bismut de diferite granulaţii:
concentraţie NaCl 1N; liant — colodiu 1,5%; debit — 0,5 ml/min.; cantitate ionit — 25 g.

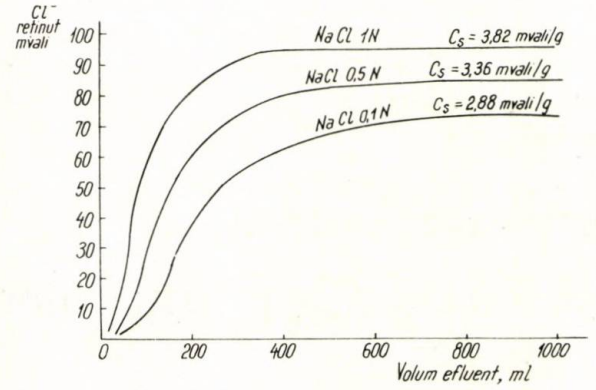


Fig. 2. Reținerea ionului de clor din soluții de NaCl de diferite concentrații:
granulație 0,2—0,6 mm; debit 0,5 ml/min.; cantitate ionit 25 g.

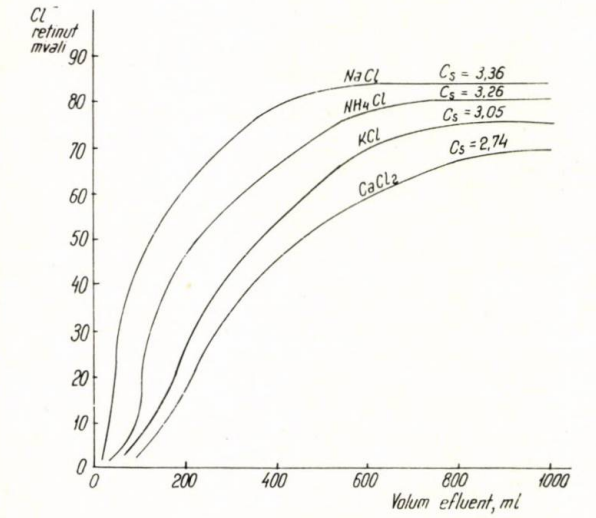


Fig. 3. Reținerea ionului de clor din soluții de electroliți diferiți:
concentrație — 0,5 N; debit — 0,5 ml/min.; cantitate ionit 25 g; granulație 0,2—0,6 mm.

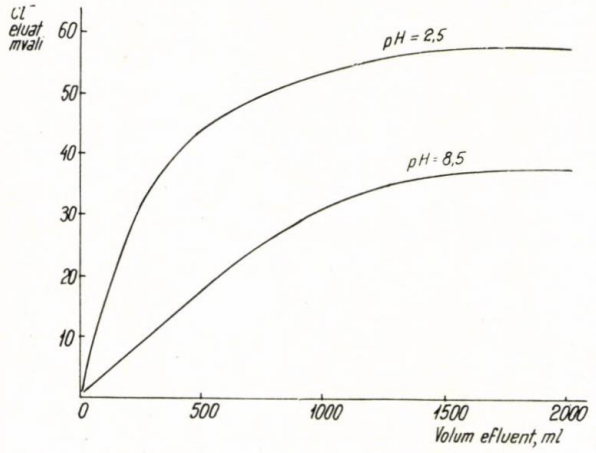


Fig. 4. Eluția ionului de clor cu soluție de NH_4NO_3 — 5% la diferite valori de pH:
cantitate ionit — 25 g; debit — 0,5 ml/min; granulație 0,2—0,6 mm.

de ioni de clor. Rezultatele, prezentate grafic în figura 1, arată într-adevăr o scădere a capacității de schimb la creșterea dimensiunilor granulelor de anionit. Se remarcă faptul că, pentru granulația particulelor cuprinsă între 0,2 și 0,6 mm, se obține o capacitate de schimb în regim dinamic superioară, 3,82 mval/g, iar pentru celelalte fracțiuni granulometrice se obțin capacități mai mici: 3,40 și, respectiv, 2,86 mval/g.

În continuare s-a studiat reținerea ionilor de clor din soluții de clorură de sodiu de diferite concentrații, și anume: 0,1, 0,5 și 1,0 N. S-a lucrat după metodica prezentată, utilizînd fracțiunea granulometrică 0,2—0,6 mm. După cum reiese din figura 2 și cum era de așteptat, capacitatea de schimb crește cu concentrația soluției de clorură de sodiu. Aceasta se explică prin faptul că schimbul ionic fiind o reacție reversibilă, echilibrul acestei reacții este influențat de concentrația reactanților.

Natura cationului influențează, de asemenea, capacitatea de schimb anionic. S-a studiat reținerea ionului de clor din soluții 0,5 N de cloruri de sodiu, amoniu, potasiu și calciu. S-a lucrat după metoda indicată. Rezultatele sînt prezentate în figura 3. Se observă că, la saturarea anionitului în condițiile studiate, capacitatea de schimb ionic scade în seria:

$$NaCl > NH_4Cl > KCl > CaCl_2 \qquad (3)$$

Un alt factor care poate influența schimbul ionic pe azotat bazic de bismut este conținutul de liant. S-au folosit fracțiuni granulometrice cu dimensiuni cuprinse între 0,2 și 0,6 mm cu diferite cantități de liant, și anume: 1,00, 1,25 și 1,50%. Capacitatea de schimb în condiții dinamice pentru fiecare dintre aceste probe a prezentat valori apropiate, cu o slabă tendință de creștere la micșorarea conținutului de liant.

Regenerarea azotatului bazic de bismut constituie o operație deosebită, în comparație cu regenerarea schimbătorilor de ioni obișnuiți. Schimbul ionic are loc pe seama a două tipuri de grupe de schimb, NO_3^- și OH^-, deci și regenerarea presupune contactarea cu astfel de agenți, încît să se regenereze ambele tipuri de grupe ionice [8]. S-a arătat că, în condiții statice [2], se pot folosi în acest scop soluții de azotați alcalini sau de azotat de amoniu aduse la pH = 2 cu acid azotic sau la pH = 8,5 cu soluții de hidroxid alcalin sau de amoniu. Regenerarea avansată se poate realiza prin contactarea anionitului, alternativ cu cei doi electroliți. În condiții dinamice, s-a studiat regenerarea azotatului bazic de bismut granulat, saturat în prealabil prin contactare cu o soluție de NaCl · 1N, conform metodicii adoptate. În figura 4 sînt prezentate rezultatele obținute la eluția ionului de clor cu azotat de amoniu 5% la pH = 8,5 și, respectiv, pH = = 2, pentru fracțiuni granulometrice cu dimensiuni cuprinse între 0,2 și 0,6 mm. Se constată că, pentru același volum de efluent, regenerarea în mediu acid este mai avansată. Aceasta este în deplină concordanță cu regenerarea azotatului bazic de bismut în condiții statice.

Ionitul studiat a fost folosit în cinci cicluri de absorbție — regenerare și nu s-au observat variații ale capacității de schimb.

Concluzii

Studiul proprietăților anionitice ale azotatului bazic de bismut în condiții dinamice a dus la următoarele concluzii:

1. Anionitul poate fi folosit în condiții dinamice după o prealabilă granulare.

2. Pentru granularea azotatului bazic de bismut pulverulent se poate folosi colodiul într-o cantitate de 1,0—1,5%.

3. Capacitatea de schimb în condiții dinamice este cu atît mai mare, cu cît dimensiunile particulelor sînt mai mici.

4. Capacitatea de schimb în regim dinamic pentru anionitul granulat este de 3,82 mval/g și este superioară celei în regim static a anionitului negranulat de 3,51 mval/g.

5. În funcție de natura cationilor din soluția de contactare, gradul de reținere a anionului de clor pentru cationii studiați are loc conform seriei:

$$NaCl > NH_4Cl > KCl > CaCl_2$$

6. Regenerarea anionitului saturat cu ioni de clor se poate realiza, ca și în condiții statice, prin folosirea alternativă a unor soluții de azotați alcalini sau de amoniu aduse la pH = 2 și, respectiv pH = 8,5.

Bibliografie

1. Turtoi, D. și Ionescu, I., Farmacia, **XX**, nr. 12, 1973, p. 755.
2. Ionescu, I. și Turtoi, D., Rev. Chimie, **24**, nr. 6, 1973, p. 427.
3. Nenițescu, C. D., Chimie generală, Ed. tehnică, București, 1963.
4. Mambetov, A. A. și Nabiev, M. I., Azerb. Him. J., nr. 4, 1970, p. 136.
5. Faber, E., Ger. 1, 592, 217. C. A. 74 (22); 115877, 1971.
6. Gatow, G. și Kiel, G., Z. anorg. allg. Chem. **335**, (1—2), 1965, p. 61.
7. Takuji Ito, Nippon Kagaku Zassuhi 88, nr. 10, **1120**, C.A. 68,20, 90192, 1968.
8. Turtoi, D. și Ionescu, I., Rev. Chim. **22**, nr. 11, 1971, p. 670.

● ● ●

BREVET Nr. 56627

Dosar nr. 61886 Int. cl.: Col b 33/18
Data înregistrării: 17.12.1969 Cl: 12 i; 33/18
Data publicării: 04.02.1974 C.Z.U.: 661.183.7; 678.046.2

Autori: ing. Vasile Săvulescu
ing. Amalia Petculescu
ing. Constantin Cosmescu
Titular: Uzina de produse sodice-Govora, Jud. Vîlcea

Titlul: **Procedeu de preparare a bioxidului de siliciu activ**

Invenția se referă la un procedeu de preparare a bioxidului de siliciu activ, fin divizat, folosit ca ingredient special în amestecurile de cauciucuri naturale și sintetice prin precipitare într-o soluție de silicat de sodiu. Procedeul din prezenta invenție asigură obținerea unui bioxid de siliciu suficient de fin divizat.

Aceasta se realizează prin precipitarea dintr-o soluție de silicat avînd raportul molar $Na_2O:SiO_2 = 1:3$ cu ajutorul unui reactiv constituit dintr-o soluție saturată de clorură de sodiu, soluție apoasă de amoniu, leșie finală de la fabricarea sodei amoniacale, în proporțiile indicate în invenție; precipitatul separat din soluția mumă și dispersat în apă se aduce la pH = 1—1,5 cu ajutorul acidului clorhidric, iar după spălare se usucă produsul prin atomizare, pînă la o umiditate de 4—4,5%.

Cornelia Balaban şi Gheorghiţa I. Jinescu

Studiul hidrodinamic al fazelor disperse în medii cu mişcare oscilantă. I. Particule în medii fluide neperturbate

Fenomenele hidrodinamice au influenţă asupra transferului de masă şi de căldură, cunoaşterea lor fiind necesară pentru studiul proceselor de transfer caracteristice în operaţii unitare ale ingineriei chimice, cum sînt: adsorbţia, sublimarea, dizolvarea, absorbţia, extracţia, evaporarea etc.

Una dintre preocupările ingineriei chimice este şi intensificarea proceselor de transfer de masă şi de căldură [1]. În ultimii zece ani, majoritatea cercetărilor teoretice şi experimentale pentru intensificarea proceselor de transfer utilizează tehnici de lucru care creează regimuri tranzitorii, prin acţiunea pulsaţiilor [2—5], a vibraţiilor [6—8], a energiei sonice [9—11], deci a unei forţe care are o acţiune oscilantă asupra sistemelor.

De aici, interesul pentru studierea fenomenelor hidrodinamice care au loc la interfaţa de transfer în medii staţionare [12] şi în medii în care acţionează o forţă perturbatoare oscilantă.

Studiul hidrodinamic în cazul unui ansamblu de unităţi individuale de volum (particule solide, picături de lichid, bule de gaz) ale unei faze dispersate într-o fază continuă este dificil de abordat matematic, datorită fenomenelor de interacţiune (ciocniri, coalescenţă, împiedicări sterice). Deşi aceste sisteme reprezintă situaţiile reale din operaţiile de transfer, totuşi pentru a studia comportarea hidrodinamică a unităţilor de volum (în general, pentru unităţile individuale de volum, indiferent de starea de agregare, se va folosi termenul de particulă), se va lua în considerare, în cele ce urmează, doar cazul unei singure particule plasate într-un mediu continuu lichid sau gazos.

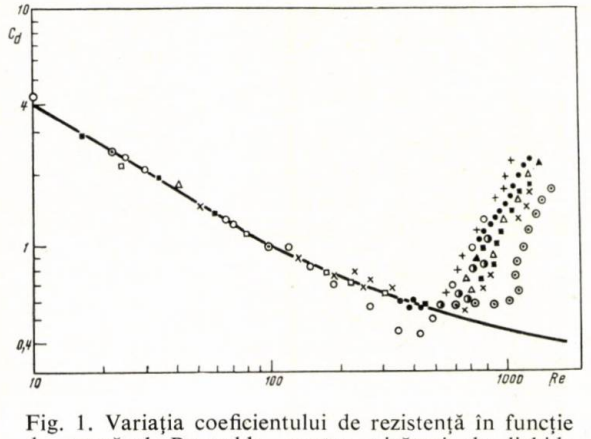


Fig. 1. Variaţia coeficientului de rezistenţă în funcţie de numărul Reynolds, pentru picături de lichide diferite [20]:
+ — tetrabrometan; ● — dibrometan; ◑ — tetracloretilenă; x — tetraclorură de carbon; ▲ — brombenzen; Δ — bromură de etil; □ — nitrobenzen; ■ — ortonitrotoluen; — clorbenzen; O — anilină; mediul continuu — apă distilată.

1. *Particule solide*

Expresiile matematice ale mişcării particulelor solide sferice sau cilindrice în coloane staţionare de lichid (cazul sedimentării) şi în coloane de lichid în curgere sînt rezolvate, pentru diferite regimuri de curgere, în funcţie de diametrul particulelor şi de proprietăţile fazei continue [1]. Relaţiile sînt date în tabela 1

2. *Picături*

În ceea ce priveşte comportarea unei particule fluide (picătură de lichid, bulă de gaz), deşi problema este studiată în mecanica fluidelor, totuşi rezultatele obţinute nu sînt aplicabile decît în unele cazuri particulare.

Pentru picătură s-au stabilit, ca şi în cazul particulelor solide, trei domenii de curgere: domeniul laminar, $Re < 1$, în care picătura îşi păstrează forma sferică şi valoarea coeficientului de rezistenţă urmează curba obţinută pentru sfere solide [13, 14], domeniul $8 < Re < 300 \div 500$, în care picătura se deformează luînd forma unui elipsoid sau forma lenticulară [15, 16] şi domeniul curgerii potenţiale, caracterizat prin apariţia pulsaţiilor interne proprii ale picăturilor [17—19].

Pe baza studiilor experimentale [20—22], s-au obţinut ecuaţii pentru viteza de deplasare a unei picături într-un mediu continuu (tabela 1). Datele diferiţilor autori nu sînt în concordanţă, datorită, probabil, impurităţilor sistemului utilizat, în special a agenţilor tensioactivi, a căror influenţă se pare că este mare [23].

Prezentînd în figura 1 curba variaţiei coeficientului de rezistenţă, C_d, în funcţie de regimul de curgere pentru picături, se observă că, pînă la o valoare anumită a numărului Reynolds, curba pentru picături are aceeaşi formă cu cea obţinută pentru particule solide; la numere Reynolds mai mari, curbele diferă, datorită, în principal, apariţiei, în cazul picăturilor, a circulaţiei interne. Încercările de determinare a numărului Reynolds critic la care apare circulaţia internă a picăturii au dus la relaţii a căror valabilitate este discutabilă, datorită influenţei impurităţilor [24, 25]. Calitativ, se poate afirma că apariţia circulaţiei interne este favorizată de creşterea diametrului picăturii şi de tensiunea interfacială scăzută a lichidului care formează picătura.

Cauza apariţiei oscilaţiilor interne nu este încă binecunoscută; se presupune că ele apar ca efect al instabilităţii suprafeţei sub acţiunea forţelor de presiune,

Tabela 1

RELAȚII MATEMATICE PENTRU VITEZA PARTICULELOR ÎN MEDII FLUIDE NEPERTURBATE

Observații asupra sistemului	Relația	Bibliografie
Relația Stokes pentru sfere rigide $Re < 1$	$u_p = \frac{1}{18} d_p^2 \frac{(\rho_p - \rho_m)g}{\eta_m}$	[1*]
Sfere rigide $1 < Re < 10^3$	$u_p = \left(\frac{4}{55,5}\right)^{0,72} \frac{d_p^{1,14}\, g^{0,72}}{\eta_m^{0,43}\, \rho_m^{0,29}} (\rho_p - \rho_m)$	[1*]
Relația Newton pentru sfere rigide $10^3 < Re < 10^5$	$u_p = 1,74 \sqrt{d_p \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_m} g}$	[1*]
Particule rigide nesferice	$u_p = \sqrt{\frac{2g}{C_d} \frac{V_p}{\frac{\pi d_p^2}{4}} \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_m}}$	[1*]
Picături pure în medii lichide și gazoase în absența influenței peretelui	$u_p = 1,23 \frac{\sigma_m}{\eta_m} P^{-0,238}$	[20]
Picături fără oscilații	$u_{p,0} = 10,0\, d_p^{0,917}\, \eta_m^{-0,395}\, \Delta\rho^{0,601}$	[21]
Picături pure cu circulație și oscilație proprie	$u_p = \frac{6,8}{1,65 - \frac{\Delta\rho}{\rho_p}} \sqrt{\frac{\sigma_m}{3\rho_p + 2\rho_m}} \Big/ \sqrt{dp}$	[22]
Picături cu oscilație proprie	$\frac{u_{p,0}}{d_e} = 13 + 182 \frac{\Delta\rho}{\rho_p}$	[19]
Bule de gaz sferice cu circulație internă $2 \leqslant Re \leqslant 4,02\ M^{0,214}$	$u_b = 0,33 g^{0,76} \left(\frac{\rho_L}{\eta_L}\right)^{0,52} \left(\frac{d_b}{2}\right)^{1,28}$	[28]
Bule de gaz de forma elipsoidului de rotație, cu circulație internă	$u_b = 1,91 \left(\frac{\sigma_L}{\rho_L d_b}\right)^{1/2}$	[28]
Bule de gaz de forma calotei sferice neregulate $3,1\ M^{0,25} < Re$	$u_b = 1,53 \left(\frac{\sigma_L g}{\rho_L}\right)^{1/4}$ $u_b = 1,18 \left(\frac{\sigma_L g}{\rho_L}\right)^{1/4}$	[34] [28]
Bule de gaz de forma calotei sferice cu $d_b \geqslant 2$ cm	$u_b = 0,715 (g d_b)^{1/2}$	[28]
Bule de aer-apă $0,35 < d_e < 0,8$ cm $800 < Re < 2000$	$u_{b,0} = 1,70 \left(\frac{\sigma_L}{\rho_L V_p^{1/3}}\right)^{1/2}$	[34]
$C_0 = 1,013 \pm 0,006$ pentru bule de CO_2 în formă de calote sferice — în apă. $C_0 = 0,011 \pm 0,008$ pentru soluții de alcool polivinilic cu $\eta_l < 130\ cP$	$u_b = C_0\, (g r_e)^{1/2}$	[31]
Bule de gaz în mediu lichid, $V_b < 10$ cm^3	$u_b = A\, (g d_e)^{1/2}$	[35]
Bule de gaz cu $V_b > 10$ cm^3 — în mediu lichid	$u_b = 0,35 (g D)^{1/2}$	[35]

* p. 525—527.

Continuare tabela 1

Observații asupra sistemului	Relația	Bibliografie
Particule în medii infinite	$u_\infty = 1{,}53\left(\frac{g\Delta\rho\sigma_m}{\rho_L^2}\right)^{1/4}$	[37]
$\frac{d_p}{D} < 1{,}0$ pentru Eö $\leqslant 4{,}5$	$\frac{u_s}{u_{s\infty}} = \frac{0{,}88}{\text{Eö}^{1/4}} \frac{1-\left(\frac{d_p}{D}\right)^2}{\sqrt{1+\left(\frac{d}{D}\right)^4}} \times \left[1-\frac{2}{3}\frac{\text{Re}}{1+\text{Re}}\left(\frac{d_p}{D}\right)^{3/2}\right]$	[37]
$\lambda = f(\text{Eö})$	$u_p = \lambda\sqrt{\frac{g\Delta\rho D}{\rho_m}}$	[37]

care nu mai sînt echilibrate de tensiunea interfacială.

3. *Bule de gaz*

Comportarea bulelor de gaz în ascensiune liberă în coloane staționare de lichid a fost studiată pentru lichide newtoniene [26—32] și nenewtoniene [32—34]. S-a urmărit viteza de ascensiune a bulelor cu un diametru mic [26—34] ($d_p < 1$ cm) și a bulelor cu diametru mare (1 cm $< d_p <$ 12 cm) [30].

Comportarea hidrodinamică a unei bule de gaz este greu de rezolvat matematic, datorită schimbării continue a formei bulei, ca rezultat al echilibrului dintre forțele dinamice, hidrostatice, interfaciale și de viscozitate, care acționează asupra bulei.

Pentru a caracteriza diferitele regimuri de curgere și pentru a arăta influența fazei continue, în afară de criteriul Reynolds au mai fost utilizate criteriile Weber:

$\text{We} = \frac{d_p \rho_L u_p^2}{\sigma_L}$; Eötvös, $\text{Eö} = \frac{g\,\Delta\rho d_p^2}{\sigma_L}$ și numărul M,

$M = \frac{\text{We}}{\text{Re}^4} C_d$,

în care, $C_d = \frac{F}{\frac{1}{2}\rho_L g u_p}$ este coeficientul de rezistență a mediului, F — forța de frecare.

Tabela 2

CONSTANTE ȘI EXPONENȚI ÎN RELAȚIA (1)

Natura lichidului	k	n
Apă	24,8	0,167
Dipropilenă și dipropilenglicol	21	0,20
Petrol	11	0,34
Glicerină	8,9	0,38

Se admite că, în funcție de regimul de curgere, bulele de gaz trec prin patru forme caracteristice: sfere, sferoizi aplatizați, calotă sferică și piston.

Unei bule de gaz, în funcție de forma ei, i se atribuie o anumită traiectorie, și anume: bulelor sferice o traiectorie rectilinie, iar bulelor în formă de elipsoizi aplatizați o traiectorie elicoidală. Forma bulelor de gaz depinde atît de diametrul lor, cît și de viscozitatea mediului. Bulele cu diametru mic își păstrează forma sferică. Bulele de gaz cu diametrul mai mare de 2 cm au aspectul unei calote sferice și au o traiectorie rectilinie.

Viteza de ascensiune a bulelor de gaz este o funcție de diametrul lor și de proprietățile lichidului. În literatură se dau relații de calcul al acestei viteze, u_b, în diferite condiții [35—38]. Forma generală a ecuațiilor este:

$$u_b = k\ V_b^n \qquad (1)$$

în care:

V_b este volumul bulei de gaz;

k și n — funcții de forma bulei și de proprietățile lichidului; pentru cîteva lichide, A n g e l i n o [35] dă valoarea acestor constante (tabela 2).

Alte exprimări dau viteza de ascensiune a bulelor în funcție de diametrul echivalent, d_e, al bulei:

$$u_b = A\,(gd_e)^{1/2} \qquad (2)$$

în care A este o constantă experimentală a cărei valoare variază între 0,637 și 0,715.

În cazul bulelor mari este necesar să se ia în considerație efectul pereților vasului, sub influența cărora bula ia forma unui cilindru cu partea superioară mai mult sau mai puțin sferică. În acest caz viteza de ascensiune se poate calcula cu relația [35]:

$$u_b = 0{,}35\ (g\ D)^{1/2} \qquad (3)$$

în care D este diametrul coloanei.

Au mai fost propuse și alte relații în care se iau în considerație și proprietățile fizice ale lichidului [37, 38]. Pentru bule de gaz, s-a determinat, variația coeficientului de rezistență, C_d, în funcție de regimul de curgere, de forma bulelor și de natura lichidului. Relațiile de calcul propuse pentru coeficientul de

rezistență C_d sînt de forma acelora obținute pentru particule solide [36, 38, 39]:

$$C_d = \frac{C}{\mathrm{Re}^a} \text{ pentru } 1 < \mathrm{Re} < 300 \qquad (4)$$

în care dimensiunea bulelor de gaz este exprimată prin diametrul echivalent. Valoarea constantelor C și a este în funcție de regimul de curgere, de natura lichidului și de forma bulei de gaz (fig. 2).

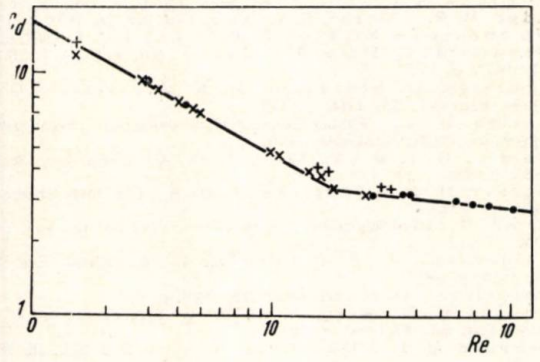


Fig. 2. Variația coeficientului de rezistență în funcție de numărul Reynolds pentru bule de aer în diferite lichide [36]:

x — petrol; ● — glicol; + — glicerină.

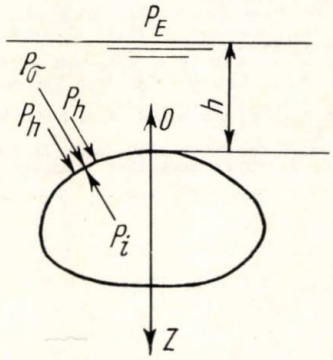


Fig. 3. Schema forțelor care acționează asupra unei particule fluide [37].

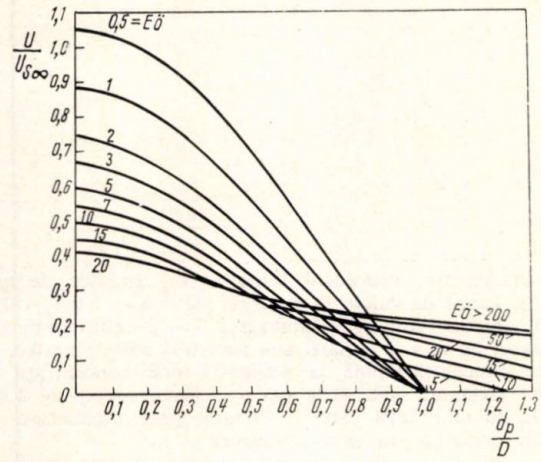


Fig. 4. Grafic pentru calculul vitezei terminale a particulelor fluide în funcție de raportul d_p/D și numărul Eö [37].

Deoarece comportarea picăturilor de lichid și a bulelor de gaz la curgerea prin medii continue lichide sau gazoase se aseamănă, s-au făcut încercări de a se obține corelări pentru viteza de ascensiune și coeficientul de rezistență, valabile pentru ambele cazuri [37, 40].

Reprezentînd forțele care acționează asupra unei particule fluide (fig. 3), în mediu infinit, și considerînd situația deplasării cu viteză constantă, numită și viteză terminală (viteză la echilibrul forțelor), s-a obținut relația:

$$u_\infty = 1{,}53 \left(\frac{(g\ \Delta\rho\ \sigma_L}{\rho_L^2} \right)^{1/4} \qquad (5)$$

Pentru bule de gaz cu diametrul echivalent, d_e, foarte mic, pentru care numărul Eö < 1, relația nu dă rezultate bune, deoarece la deducerea ei s-a neglijat efectul viscozității particulelor fluide. De asemenea, precizia ecuației (5) este mică pentru particule fluide în medii gazoase.

Viteza terminală a particulelor este influențată și de pereții coloanei. Pentru a arăta efectul pereților, s-a determinat viteza terminală a particulelor sferice, u_s, în medii infinite sau în medii restrînse (determinate), raportul vitezelor fiind exprimat de relația:

$$\frac{u_s}{u_{s\infty}} = \frac{1 - \left(\frac{d_p}{D}\right)^2}{\sqrt{1 + \frac{d_p}{D}}} \qquad (6)$$

Pentru picături lichide și bule de gaz de forme diferite și pentru valorile raportului $d_p/D \in [0—1{,}3]$, expresia vitezei terminale u_p se poate calcula din relațiile semiempirice din tabela 1 sau cu ajutorul graficului reprezentat în figura 4.

În majoritatea lucrărilor citate s-au folosit ca medii continue lichide newtoniene. Pentru lichide nenewtoniene s-a determinat variația coeficientului de rezistență în funcție de regimul de curgere [39, 41].

Pentru particule solide, curba coeficientului de rezistență în funcție de numărul Reynolds se apropie de cea pentru lichide newtoniene în domeniul numerelor Reynolds mai mici decît unitatea (fig. 5).

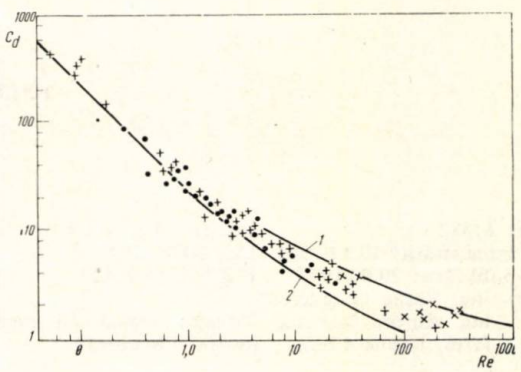


Fig. 5. Variația coeficientului de rezistență în funcție de numărul Re [39]:

1 — sfere solide în lichide nenewtoniene; 2 — sfere solide în lichide newtoniene.

În cazul bulelor de gaz în lichide nenewtoniene, coeficientul de rezistență poate fi calculat cu precizie satisfăcătoare, cu relația:

$$C_d = \frac{28,6}{\mathrm{Re}} \qquad (7)$$

valabilă, de asemenea, în domeniul Re < 1.

Notații

C_d — coeficient de rezistență (adimensional).
d_b — diametrul mediu al bulei de gaz, cm.
d_e — diametrul echivalent al particulei, cm.
d_p — diametrul particulei, cm.
D — diametrul aparatului, cm.
g — accelerația gravitațională, cm/s².
p_E — presiunea externă deasupra lichidului, dyn/cm².
p_h — presiunea hidrostatică la adîncimea h, dyn/cm².
p_σ — presiunea datorită tensiunii tangențiale, dyn/cm².
r_e — raza echivalentă a bulei de gaz, cm.
u_b — viteza bulei de gaz, cm/s.
$u_{p,o}$ — viteza terminală a particulei, în absența oscilațiilor, cm/s.
u_s — viteza particulei în medii restrînse, cm/s.
$u_{s\infty}$ — viteza particulei în medii infinite, cm/s.
V_p — volumul bulei de gaz, cm³.
V_p — volumul particulei, cm³.
$\eta_{m,L}$ — viscozitatea dinamică a mediului sau a lichidului, g/cm.s
ρ_p — densitatea particulei, g/cm³.
$\rho_{m,L}$ — densitatea mediului sau a lichidului, g/cm³.
$\sigma_{L,m}$ — tensiunea superficială a lichidului sau a mediului.
Re — criteriul Reynolds.

Bibliografie

1. Bratu, A. Em., „Operații și utilaje în industria chimică", II, Ed tehnică, București, 1970, p. 626.
2. Bretsznajder, S. și Pasiuk, W., Bull. Acad. polon., Sci., Ser. Sci. chim., **7**, 1959, p. 591.
3. Bretsznajder, S. și Pasiuk, W., Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. chim., **10**, 1962, p. 153.
4. Bratu, A. Em. și Tudose, Z. R., Rev. Roumaine de Chimie, **18**, 1967, p. 683.
5. Krausk, H. J. și Smith, M. J., Chem. Eng. Sci., **18**, 1963, p. 591.
6. Bratu, A. Em., și Gothard, A. F., Rev. Chim. București, **18**, 1967, p. 683.
7. Bratu, A. Em., și Jinescu, I. Gh., Génie Chimique, **104**, 1971, p. 1 657.
8. Bratu, A. Em. și Jinescu, I. Gh., Brit. Chem. Eng., **16**, 1971, p. 691.
9. Harbaum, L. K. și Haughton, G., Chem. Eng. Sci., **13**, 1960, p. 90.
10. Harbaum, L. K. și Haughton, G., J. Appl. Chem., **12**, 1962, p. 234.
11. Fogler, S. H. și Timmerhaus, D. K., A. I. Ch. E. J., **12**, 1966, p. 90.
12. Tavlarides, L. L., Coulaloglou, A. C., Zeitlin, A. M., Klinzing, E. G. și Gal-or Ind. Eng. Chem., **62**, 1970, p. 6.
13. Hadamard, J. M., Compt rend., **152**, 1911, p. 1 735.
14. Rybczynski, W., Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. chim., A **40**, 1911.
15. Hamielec, E. A. și Johnson, I. A., Canad. J. Chem. Eng., **40**, 1962, p. 41.
16. Nakane, J. și Ten Chi, Canad. J. Chem. Eng., **45**, 1967, p. 135.
17. Moore, W. D., J. Fluid Mech., **16**, 1963, p. 161.
18. Wimikow, S. și Chae, T. B., Phys. Fluids, **9**, 1966, p. 50.
19. Edge, M. R. și Grant, D. C., Chem. Eng. Sci., **26**, 1971, p. 1 001.
20. Hu Shengen și Kintner, G. R., A. I. Ch. E. J., **1**, 1955, p. 42.
21. Hendrix, D. C., Dave, B. S. și Johnson, F. H., A. I. Ch. E.J. **13**, 1967, p. 1 037.
22. Thoresen, G., Stordalen, M. R. și Terjesen, G. S., Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, p. 413.
23. Levich, G. V., „Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New-Jersey, 1962.
24. Garner, H. F. și Skelland, P. H. A., Chem. Eng. Sci., **4**, 1955, p. 149.
25. Garner, H. F. și Skelland, P. H. A., Ind. Eng. Chem., **46**, 1954, p. 1 255.
26. Lamb, H., „Hydrodynamics", 6 ed., Dever Publications, New York, 1945.
27. Calderbank, H. P. și Lochiel, C. A., Chem. Eng. Sci., **19**, 1964, p. 485.
28. Smigelschi, O., St. cerc. chim., **15**, 1967, p. 677.
29. Houghton, G., Ritchie, D. P. și Thompson, A. J., Chem. Eng. Sci., **17**, 1962, p. 221.
30. Leonard, H. J. și Houghton, G., Chem. Eng. Sci., **18**, 1963, p. 133.
31. Guthrie, L. I. R. și Bradshaw, V. A., Chem. Eng. Sci., **28**, 1973, p. 191.
32. Calderbank, H. P., Johnson, L. I. D. și Loudon, J. Chem. Eng. Sci., **25**, 1970, p. 235.
33. Hirose, T. și Moo-Young, M., Canad. J. Chem. Eng., **47**, 1969, p. 265.
34. Yip, C. F., Venart, S. E. J. și Govier, W. G., Canad.J. Chem. Eng., **48**, 1970, p. 229.
35. Angelino, H., Chem. Eng. Sci., **21**, 1966, p. 541.
36. Angelino, H., Charzat, C. și Williams, R., Chem. Eng. Sci., **19**, 1964, p. 289.
37. Harmathy, Z. T., A. I. Ch. E. J., **6**, 1960, p. 281.
38. Davies, M. R. și Taylor, G., Proc. Roy. Soc., A **200**, 1950, p. 375.
39. Barnett, M. S., Humphrey, E. A. și Litt, M., A. I. Ch. E. J., **12**, 1966, p. 253.
40. Dumitrescu, T. D., Angew. Math. Mech., **23**, 1943, p. 139.
41. Slattery, C. J., Ph. D. thesis, Univ. Wisconsin, Madison, 1959 — citat de [39].

* * *

BREVET Nr. 56587

Dosar: 61882
Data înregistrării: 17.12.1969
Data publicării: 20.03.1974
Autori: ing. Vasile Georgescu
ing. Aurora Mosang
farm. Emilia Cheleș

Int. cl.: A61 k 27/10
Cl.: 30 h, 2/30
C.Z.U.: 661.842
Titular: Uzina de medicamente — București

Titlul: **Procedeu de obținere a unei sări terapeutice de calciu**

Invenția prezintă un procedeu de obținere a unei sări de calciu, cu grad mare de solubilitate, destinată preparării de medicamente. Procedeul folosește un amestec de gluconat și lactat de calciu în raportul de 1/0,4; 1/0,6; 1/0,9; 1/1,05, amestec care se solubilizează într-o cantitate de apă ce variază de la 4 la 2 părți apă pentru o parte amestec, se supune concentrării pînă la realizarea unei concentrații de o parte substanță la o parte apă prin fierbere timp de 2 ore pînă la 20 min după care se separă prin precipitare cu solvenți organici sau prin atomizare.

Produsul astfel obținut are o solubilitate mare și un foarte bun efect terapeutic.

▲ ▲ ▲

V. Laiber şi D. David

Conducerea conversiei acetilenei cu un calculator electronic de proces

Hidrogenarea catalitică selectivă a acetilenei din fracţiunea etan-etilenă este un proces de o importanţă deosebită în cadrul separării olefinelor rezultate din piroliza fracţiunilor petroliere, atît datorită faptului că este vorba de un proces catalitic complex, cu un consum destul de mare de catalizator valoros, cît şi datorită faptului că aproape 50% din pierderile totale de etilenă în instalaţie, raportate la conţinutul de etilenă în gazul, de obicei denumit impropriu „cracat", rezultat din cuptoarele de piroliză, se datoreşte hidrogenării ei secundare în etan, în reactoarele de conversie a acetilenei.

La optimizarea funcţionării unei instalaţii de olefine, indiferent de funcţia-obiectiv adoptată datorită unei strategii de conducere oarecare (costuri minime, producţie de etilenă maximă, producţie de propilenă maximă, consumuri energetice minime etc.) sau de restricţiile impuse, trebuie să se ţină cont, în orice caz, de următoarele trei aspecte, care influenţează rezultatele oricărei strategii:

a) atingerea unor conversii maxime în produsul urmărit în cuptoarele de piroliză;

b) reducerea la minimum a pierderilor de etilenă în instalaţiile de separare a fracţiunilor de hidrocarburi şi a consumurilor de utilităţi folosite pentru realizarea proceselor de separare a hidrocarburilor;

c) operarea reactoarelor de hidrogenare selectivă a acetilenei („conversie") la parametrii optimi de funcţionare.

Odată identificate aceste trei „sisteme" importante, ca surse de pierderi, se va acţiona în sensul optimizării fiecărui „sistem" în parte.

Scopul acestei lucrări este de a indica o posibilitate de operare a reactoarelor de conversie în regim optimizat, şi de a arăta aplicarea acestui procedeu şi rezultatele obţinute.

Trebuie menţionat pe scurt şi modul în care se poate mări eficienţa întregii instalaţii de olefine din punctul de vedere al primelor două aspecte amintite, doar cu scopul de a arăta şi resursele de eficienţă directă a unei reglări printr-un calculator de proces. În timp ce, presupunînd existenţa unor modele matematice ale reacţiilor de descompuneri termice, eficienţa unei conduceri a procesului din cuptoarele de piroliză, printr-un calculator în timp real, nu poate fi pusă la îndoială, primul aspect, cel al atingerii unei conversii maxime de produs util, poate fi rezolvat în acest mod.

Diferit, însă, trebuie tratat al doilea aspect, legat de reducerea pierderilor de etilenă şi a consumurilor de utilităţi în instalaţiile de separare a fracţiunilor sau a tipurilor de hidrocarburi. Acestea, în majoritatea lor, sînt legate de asigurarea cantitativă şi calitativă a agenţilor de transfer termic utilizaţi (abur, apă recirculată, etilenă şi propilenă lichefiată şi vaporizată, hidrogen, metan) în răcitoarele şi condensatoarele de reflux sau în refierbătoarele coloanelor de distilare, cît şi în sistemele de compresiune — detentă, specifice instalaţiei de olefine. Asigurarea acestor condiţii, evident, nu este de competenţa directă a unui calculator de proces, chiar dacă indirect se pot aduce ameliorări sensibile şi în astfel de cazuri, prin optimizarea utilităţilor la nivel de secţie sau chiar de platformă industrială.

Aspectul al treilea, referindu-se la procesul de hidrogenare selectivă a acetilenei din fracţiunea etan-etilenă, este prin excelenţă recomandat pentru a fi condusă în regim de reglare optimizată prin calculator, fiind un proces cu o dinamică a parametrilor relativ înaltă.

Etape de modelare şi de implementare a unui echipament de calcul în timp real.

O serie întreagă de factori teoretici, dar de cele mai multe ori practici, determină alegerea unui anumit model în defavoarea altuia. Dintre aceşti factori se pot enumera:

— complexitatea procesului din punct de vedere cinetic şi termodinamic;

— posibilităţile practice de măsurare continuă şi de reglare a parametrilor procesului;

— posibilităţile practice de aplicare a modelului în cadrul pachetelor de programe complexe de reglare şi optimizare orientate pe specificul aplicaţiei, pe baza cărora lucrează calculatorul de proces;

— dimensiunea ariei curente disponibile a memoriei centrale a calculatorului de proces;

— raportul dintre timpul de execuţie a programului de reglare şi optimizare şi secvenţa utilă de reglare ţinînd cont şi de celelalte funcţii ale calculatorului de proces (achiziţie de date, contorizări, analiză continuă de proces, bilanţare, alarmare, protocolare, reglarea altor subsisteme etc.).

Un alt aspect de care trebuie să se ţină seama este faptul că un model oarecare de reglare şi/sau de optimizare aplicat într-o etapă oarecare a implementării sistemului sau subsistemului pe calculatorul de proces nu trebuie să fie considerat realizat definitiv, ci acesta trebuie continuu perfecţionat, modificat sau înlocuit, în funcţie, în primul rînd, de îmbogăţirea informaţiilor despre proces, de aplicarea unor metode

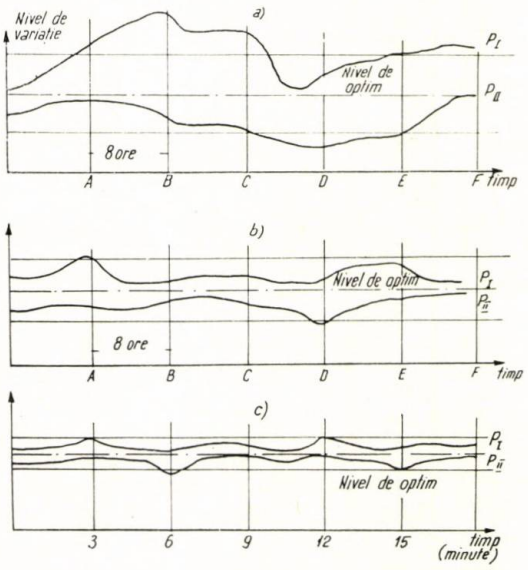


Fig. 1

matematice mai eficiente, de suplimentarea aparaturii de automatizare cu elemente de interfață la proces și cu echipamente de analiză în flux, și nu în ultimul rînd ca importanță, de adaptarea personalului de operare la acest mod superior de a conduce și supraveghea instalația.

În funcție de acești factori, întregul proces de implementare a unui sistem de prelucrare automată a datelor (SPAD) în timp real are loc în trei etape principale, bine conturate:

a) faza de achiziție a datelor prin calculator și reglare automată convențională;

b) faza de ghid operator, cu reglarea temelor pe baza mesajelor de la calculator (on-line open loop);

c) faza de conducere în sistem cu buclele de reglare închise (on-line, closed loop); modificarea referințelor regulatoarelor se realizează prin impulsuri din calculator, care acționează dispozitivele (motoare pas cu pas, de exemplu) de fixare a referințelor (acest tip de reglare se aplică în situația în care instalația este prevăzută de la început cu bucle de reglare clasice).

Nu este scopul lucrării de față de a explica specificul fiecărei etape, dar o conturare a principalelor deosebiri în ceea ce privește modul și efectele reglării în cele trei cazuri trebuie considerată utilă (fig. 1). Curbele din grafice semnifică valoarea a doi parametri care constituie restricțiile tehnologice ale procesului. Nivelul de optim nu se referă, însă, la valoarea optimă a parametrilor (care, de fapt, variază în timp, în funcție de condiții suplimentare), ci la un nivel de referință constant, pentru reprezentarea valorilor relative ale parametrilor față de acest nivel de optim al procesului.

Avantajele reglării în regim ghid operator (fig. 1 b), față de regimul de reglare convențional (fig. 1 a), rezultă din cele două grafice:

La momentul *A*, deși parametrul P_I a depășit nivelul de restricție, depășirea, fiind mică, nu este sesizată de operator și nu se intervine pentru modificarea parametrilor procesului. P_I este un parametru calculat din alte mărimi măsurate, și calculele nu se pot face permanent și manual de către operatorii tehnologi.

La momentul *B* depășirea este calitativ sesizată și de operator, dar intervenția lui pe baza experienței proprii nu duce la reducerea lui P_I în cadrul limitelor de operare, relațiile cantitative nefiind posibile de urmărit în permanență.

În momentul *C*, după ce operatorul primește confirmarea prin analiza de laborator că intervenția lui anterioară nu a fost cantitativ suficientă, el repetă modificarea parametrilor, dar, de data aceasta, ajungînd în zona de operare a lui P_I, provoacă ieșirea din limita de restricție a parametrului P_{II}, fapt nesesizat imediat de operator, ci doar după un timp relativ lung, o dată cu analiza de laborator primită la momentul *D*. Intervenția din acest moment se soldează cu reducerea depășirii restricției lui P_{II}, însă din nou operatorul tehnolog nu a avut la dispoziție suficiente informații și mijloace pentru a interveni cantitativ corect, și P_{II} nu intră în zona de operare, fapt constatat de operator relativ tîrziu, o dată cu rezultatele analizei, executate în momentul *E*.

Concomitent, însă, în urma modificărilor parametrilor executate pentru ajustarea lui P_{II}, valoarea parametrului P_I se depărtează de valoarea optimă în acel moment, cu riscul de a depăși din nou nivelul de restricție.

Totodată, trebuie menționat faptul că tehnologii nu au nici un criteriu obiectiv de apreciere globală a activității sau selectivității catalizatorului, sau chiar dacă s-a elaborat unul, ei nu-l pot calcula și urmări manual permanent sau la perioade scurte.

Deosebiri calitative în conducerea procesului apar în etapa de ghid-operator (fig. 1 b).

În momentul *A*, prin prelucrarea cu frecvențe mari a tuturor parametrilor măsurați, se calculează și P_I și se constată orice depășire, chiar foarte redusă, peste nivelul de restricție corespunzător. Pe baza modelului matematic, se calculează valorile parametrilor reglați, adică noile valori-temă, pentru a readuce P_I în zona de operare, cît mai aproape de nivelul optim, ținînd cont și de variația permisă a lui P_{II}. În momentul *B*, ambele restricții sînt respectate, și dacă valoarea funcției-obiectiv o permite, se calculează modificări de parametri care să aducă pe P_I și P_{II} cît mai aproape de nivelul optim. În mod similar se acționează și la momentul *D*, ținînd cont, de data aceasta, de variațiile permise ale lui P_I. În cazul operării instalației prin ghid operator, se remarcă faptul că intervențiile sînt mai oportune, mai eficiente, iar limitele restricțiilor pot fi reduse față de cele fixate la operarea convențională. Rezultatul va trebui să fie o optimizare concretizată, în capul instalației de hidrogenare selectivă a acetilenei, în reducerea pierderilor de etilenă. În acest caz, pierderile de etilenă, notate în continuare cu x_5, constituie P_I, iar concentrația de acetilenă în fracțiunea convertită, c_5, parametrul P_{II}. Corelațiile calitative dintre parametrii procesului, precum și o formulă de calcul pentru un criteriu de eficiență a conversiei, funcționalitatea *F*, au fost explicate într-un alt articol al autorilor [1].

În faza de conducere a procesului în etapa următoare, cea de reglare în buclă închisă, eficiența reglării crește și mai mult, pe de o parte datorită efectuării analizelor în flux continuu la intervale de circa 15 min,

iar pe de altă parte, prin modificarea temelor regulatoarelor direct din calculator, prin intermediul unor dispozitive speciale („set-point station"). Astfel, practic foarte rar parametrii P_I și P_{II} vor putea depăși limitele de restricție și cu abateri foarte mici (fig. 1 *c*), deoarece, în exploatarea curentă, parametrii care îi determină (debite, concentrații) nu pot varia prea mult în intervale de ordinul minutelor. În acest regim de funcționare, nivelul restricțiilor poate fi micșorat și mai mult, constituind o sursă în plus de eficiență în funcționarea instalației.

Din această succintă expunere, rezultă faptul că în etapa de ghid operator trebuie definită o serie de secvențe de prelucrare a datelor, limite pentru variația curentă a parametrilor și niveluri de restricție pentru mărimi calculate, care vor fi diferite, în mod obiectiv necesar, de cele utilizate în etapa viitoare.

În etapa prezentată, deciziile de calcul rezultate din prelucrarea modelului vor trebui să fie adaptate posibilităților practice de modificare manuală a temelor regulatoarelor, ținînd cont de mărimea absolută maximă cu care se poate modifica o valoare inițială fără a perturba procesul, de valoarea absolută minimă cu care se poate modifica o temă în funcție de tipul regulatorului (precizie, tipul scalei, inerția sistemului de execuție), cît și de situația de tranzit, în care (analizele fiind executate discontinuu), între obținerea deciziei și preluarea unor informații din proces, trece o perioadă de cîteva ore.

Structura modelului general de conducere a procesului

În mod curent, algoritmele de reglare a parametrilor se execută secvențial la intervale de ordinul minutelor, iar programele de optimizare sînt prelucrate la intervale mai mari de timp, de ordinul orelor și chiar și al zilelor, atunci cînd se pune problema modificării funcției-obiectiv în conformitate cu strategia de conducere. Astfel, se procedează la probleme complexe cu multe variabile și programe mari de optimizare, care se prelucrează în regim nonprocess, dar chiar pe calculatorul de proces, dacă capacitatea acestuia permite. Pentru probleme mai simple însă, cu mai puține variabile, se poate folosi o metodă iterativă de optimizare dinamică în timp real, cum este cea utilizată pentru acest proces de conversie a acetilenelor, iar pentru o simplitate mai accentuată și o eficiență mărită, programul de optimizare se poate combina cu cel de reglare curentă. Astfel, în etapa de ghid-operator, acesta se va executa o dată la opt ore.

Principiul metodei este redat în schema logică, mult simplificată, din figura 2, care se poate rezuma în felul următor. La fiecare secvență de timp t, dacă nu se testează abateri de la limitele de restricție impuse pentru variabile, se decrementează cu ΔV_0 o variabilă care mărește valoarea funcției obiectiv F. Astfel, valoarea funcției-obiectiv se menține la un nivel maxim pentru condițiile catalitice dintr-o perioadă determinată. Evident, că pasul iterației ΔV_0 este suficient de mic, pentru a nu duce la o abatere importantă a restricțiilor impuse, dar suficient de mare pentru a fi practic executabil de operator (ramura *b*).

În cazul în care există o depășire a unei restricții, după ce se intervine pe baza mesajelor concrete de

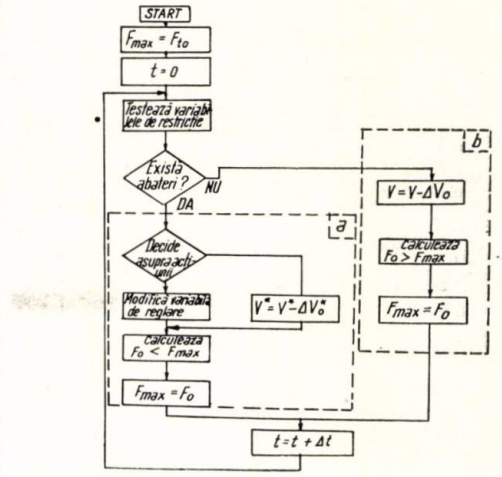


Fig. 2

operare, se calculează noua valoare a funcției obiectiv F (ramura *a*). Aceasta va fi mai mică decît valoarea precedentă, datorită fenomenului obiectiv de dezactivare și deselectivizare a catalizatorului, care imprimă maximului funcției obiectiv o evoluție în sens descrescător. Scăderea nu este însă continuă, datorită faptului că temporar poate scădea încărcarea catalizatorului (se reduc debitele, scade concentrația acetilenei în fracțiunea neconvertită de etan-etilenă).

De asemenea, funcționarea reactoarelor se poate depărta de optim datorită creșterii concentrației hidrogenului în fluxul de hidrogen brut, și, implicit, a raportului net hidrogen-acetilenă. În cele două situații arătate intră în acțiune ramura *b*, care maximizează prin iterație valoarea lui F, decrementînd cu ΔV_0^* o altă variabilă. După fiecare iterație se testează respectarea restricțiilor. O astfel de optimizare dinamică face posibilă menținerea funcției obiectiv în fiecare perioadă dintre două iterații, la valoarea maxim posibilă în condițiile practice de activitate și selectivitate a catalizatorului, ceea ce se concretizează în prelungirea duratei de funcționare a catalizatorului. Incrementul de timp al iterației, Δt, se alege în funcție de perioada de analiză, dar și în funcție de inerția de răspuns a instalațiilor respective. Astfel, el este de ordinul minutelor cînd analizele se execută în flux continuu cu aparatură de analiză de proces, și de ordinul orelor, mai uzual o dată la opt ore, în regim ghid-operator.

Efectul direct al optimizării îl constituie recalcularea temelor variabilelor reglate. Prin ajustarea secvențială a acestora se aduce regimul tehnologic într-o funcționare optimizată.

Din punct de vedere principial, schema de reglare este de tip predictiv („feedforward"), în cazul programului de reglare, și de tip reacție („feedback"), în cazul celui de optimizare. Avantajele reglării predictive, posibilă doar cu un echipament de calcul electronic în timp real, față de reglarea cu reacție, tipică automatizării convenționale, sînt evidente și nu este cazul de a fi argumentate. Schema din figura 3 indică cele două principii de reglare.

Tabela 1

CLASIFICAREA VARIABILELOR PROCESULUI DE CONVERSIE

VARIABILA	Sursa de achiziție	Simbol	Tipul	Funcția
Debit fracțiune neconvertită	măsurat	x_1	perturbație	cere ajustare
Debit hidrogen brut	măsurat	r_1	reglată	de reglare
Temp. de intrare reactor I	măsurat	r_2	reglată	de reglare
Temp. de ieșire reactor I	măsurat	x_2		calcul
Temp. de intrare reactor II	măsurat	x_3		calcul
Temp. de ieșire reactor II	măsurat	x_4		calcul
Concentrația C_2H_2 în alimentare	măsurat	c_1	perturbație	cere ajustare
Concentrația C_2H_4 în alimentare	măsurat	c_2		calcul
Concentrația C_2H_6 în alimentare	măsurat	c_3		calcul
Concentrația hidrogenului brut	măsurat	c_4	perturbație	cere ajustare
Concentrația C_2H_2 în efluent	măsurat	c_5	restricție	condiție
Concentrația C_2H_4 în efluent	măsurat	c_6		calcul
Concentrația C_2H_6 în efluent	măsurat	c_7		calcul
Raport net H_2/C_2H_4	calculat	t_1	var. obiectiv	var. optimiz.
Pierderi de etilenă	calculat	x_5	restricție	condiție
Funcționalitate globală	calculat	F		obiectiv

Modelul de reglare optimizată a conversiei

În aplicația legată de conversia acetilenei din fracțiunea etan-etilenă, se combină programul de reglare cu programul de optimizare, prin definirea unei variabile obiectiv, mod de abordare compatibil cu programul general de aplicație PROSPRO specific calculatorului de proces IBM/1800.

Pentru claritate, variabilele sînt clasificate în trei categorii:

a) variabila-obiectiv;
b) variabile reglate;
c) variabilele nereglate (perturbații).

Variabilele pot fi, evident, fie măsurate, fie calculate. Includerea principalelor variabile ale procesului de conversie în aceste categorii este redată în tabela 1.

Modelul de reglare este adus în forma aplicabilă prin programul PROSPRO, în modul descris în continuare.

Se urmărește menținerea constantă pentru o perioadă de timp a raportului hidrogen/acetilenă în condițiile momentane ale celorlalte variabile și respectarea restricțiilor, anulînd variațiile perturbațiilor.

Raportul hidrogen/acetilenă are expresia:

$$t_1 = \frac{r_1 \cdot c_4}{x_1 \cdot c_1}$$

Funcția f:

$$f = t_1 \cdot x_1 \cdot c_1 - r_1 \cdot c_4$$

este o funcție cu cinci variabile.

Scopul reglării este menținerea constantă a lui t_1, prin modificarea adecvată a lui r_1, la orice abatere peste limitele admise ale variabilelor nereglate (perturbații), x_1, c_1, și/sau c_4.

Diferențiala totală a funcției f este:

$$df = \frac{\partial f}{\partial t_1} dt_1 + \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial c_1} dc_1 + \frac{\partial f}{\partial r_1} dr_1 + \frac{\partial f}{\partial c_4} dc_4$$

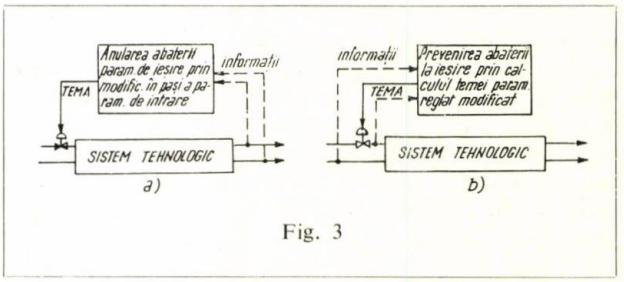


Fig. 3

Derivatele parțiale sînt date de expresiile:

$$\frac{\partial f}{\partial t_1} = x_1 \cdot c_1; \quad \frac{\partial f}{\partial x_1} = t_1 \cdot c_1; \quad \frac{\partial f}{\partial c_1} = t_1 \cdot x_1; \quad \frac{\partial f}{\partial r_1} = -c_4;$$

$$\frac{\partial f}{\partial c_4} = -r_1$$

Înlocuind în diferențiala totală, trecînd la diferențe finite și egalînd cu zero diferențiala, se găsește relația matematică de reglare a raportului hidrogen/acetilenă, de formă generală a așa-numitei „ecuații de ajustare" din programul PROSPRO, în care derivatele parțiale constituie coeficienții abaterilor:

$$K_1 \Delta t_1 + K_2 \Delta r_1 + K_3 \Delta c_1 + K_4 \Delta c_4 + K_5 \Delta x_1 = 0$$

deci:

$$K_1 = x_1 \cdot c_1$$
$$K_2 = -c_4$$
$$K_3 = t_1 \cdot x_1$$
$$K_4 = -r_1$$
$$K_5 = t_1 \cdot c_1$$

Semnificația ecuației de reglare este următoarea: Dacă abaterea ΔU_i a perturbației i (debitul de fracțiune neconvertită de etan-etilenă, concentrația fracțiunii în acetilenă sau concentrația hidrogenului brut) depășește limitele admise, se va modifica tema variabilei reglate r_1 (debitul de hidrogen), cu o mărime Δr_1, pentru a readuce variabila-obiectiv, t_1 (raportul net hidrogen/acetilenă) la valoarea constantă inițială. Trebuie menționat faptul că mărimea abaterilor permise, notate în general cu ΔU_i^o, este aleasă în funcție atît de precizia aparatelor de măsură și a echipamen-

telor de analiză, cît şi de variaţiile normale ale acestor parametri, corelate cu secvenţele de reglare. Variabilele de perturbaţii (nereglate) sînt testate o dată la circa 3 min (debitele), o dată la circa 15 min (concentraţiile măsurate la cromatografele de proces) sau o dată pe schimb (concentraţiile determinate la laborator). Cînd abaterile depăşesc limitele impuse ΔU_i^o, se apelează la programul de reglare, prin care se rezolvă ecuaţia de reglare, iar noua valoare (ajustată) a variabilei reglate este transmisă printr-un mesaj de operare operatorului chimist.

Eficienţa acestui sistem de conducere se datoreşte avantajelor clare pe care le are sistemul de reglare predictivă, şi nu necesită alte explicaţii. Un exemplu va ilustra concret această afirmaţie. La o creştere a conţinutului de hidrogen în hidrogenul brut (variaţii curente de pînă la $\pm$ 10%) sau la o scădere a conţinutului de acetilenă în fracţiunea etan-etilenă neconvertită (variaţii curente de pînă la $\pm$ 15%), care duc la creşterea raportului H_2/C_2H_2, printr-o reducere exact calculată a debitului de hidrogen brut, în scopul menţinerii raportului H_2/C_2H_2 iniţial, se pot preveni din timp pierderile de etilenă din cauza excesului de hidrogen, creşterile de temperatură datorate aceleiaşi cauze, amplificarea reacţiilor secundare de dehidrociclizare, cocsare, polimerizare cauzate de ridicarea temperaturii, creşterea pierderilor de etilenă datorită creşterii raportului dintre viteza ecuaţiei de hidrogenare a etilenei şi viteza reacţiei de hidrogenare a acetilenei cu creşterea temperaturii, precum şi dezactivarea catalizatorului datorită reacţiilor secundare amintite.

Similar, în cazul opus, printr-o mărire exact calculată şi predictiv aplicată a debitului de hidrogen, se poate preveni hidrogenarea insuficientă a acetilenei, ceea ce poate duce la oprirea instalaţiilor consumatoare de etilenă, în principal a celei de polimerizare,

Aşa cum s-a amintit legătura dintre programul de reglare şi cel de optimizare se realizează prin intermediul variabilei-obiectiv. Aceasta poate fi impusă de tehnolog la un moment dat, dar oportunitatea şi sensul modificării în timp a variabilei-obiectiv nu pot fi apreciate de tehnologi în orice moment, cu atît mai puţin acele modificări care să menţină funcţia-obiectiv definită de funcţionalitatea globală a reactoarelor F_g la valori maxime, pentru perioada de funcţionare dată.

Funcţia-obiectiv este de tipul general:

$$F_g = f(t_1 r_2, x_5, K)$$

în care K este o constantă specifică instalaţiei.

Expresia matematică a lui F_g a fost propusă într-o lucrare anterioară [1]:

$$F_g = \frac{K}{t_1 \cdot (\Delta t_t)^{1/2} \cdot t_{max} \cdot \left(1 + \frac{X_5}{100}\right)^n}$$

unde:

Δt_t este suma creşterilor de temperatură pe cele două reactoare catalitice;

t_{max} — temperatura maximă din sistemul de reacţie;

n — exponent, funcţie de x_5.

Cu condiţia respectării restricţiilor procesului, adică:

$$x_5 \langle x_5^0 \text{ şi } c_5 \langle c_5^0$$

se poate micşora fie t_1, fie r_2 (care condiţionează atît Δt_t cît şi t_{max} din formula lui F_g), în funcţie de necesităţi, mărind astfel iterativ valoarea funcţiei obiectiv, pînă la un maxim, a cărei valoare, pentru o perioadă determinată, este condiţionată fenomenologic de starea catalizatorului.

Elaborarea modelului procesului catalitic necesită, evident, o bună cunoaştere a cineticii şi termodinamicii specifice conversiei. Din lipsa datelor cinetice suficiente, un model pur cinetic pare, de la început, dificil, ţinînd seamă de caracterul complex concomitent-succesiv al reacţiilor, cu incertitudini serioase în ceea ce priveşte faza elementară determinantă de viteză, (absorbţia totală sau parţială a componenţilor, desorbţia produşilor, disocierea hidrogenului), ceea ce ar fi dus în final la mai multe modele sub forma sistemelor de ecuaţii diferenţiale, şi apoi la aplicarea unor metode matematice statistice de discriminare. Chiar în ipoteza posibilităţii postulării unor modele cinetice liniarizate cu coeficienţii determinaţi prin regresie, ipoteză pe care nu dorim să o excludem, cu toate complicaţiile legate de programare, volum de calcul şi timp de execuţie, avantajul ar fi doar cantitativ. O bună cunoaştere a cineticii şi termodinamicii procesului permite, şi fără model matematic pur cinetic, determinarea calitativă a parametrilor procesului care trebuie reglaţi, chiar mai mult, evită pe cei care nu se pot regla în condiţii practice. În ceea ce priveşte aspectul cantitativ, indiferent dacă o variaţie solicitată pentru un parametru reglat rezultă din model cinetic, model statistic regresional sau logic, ea trebuie să se încadreze între două limite practice: o limită inferioară, sub care tehnologul nu poate opera (din motive de precizie şi scală a aparatului), şi una superioară, peste care el nu poate opera, existînd riscul perturbării funcţionării instalaţiilor colaterale. În mod normal, dacă operatorul tehnolog trebuie să execute o astfel de modificare care excede limitele uzuale, el operează în paşi, în timp, verificîndu-se prin analizele de laborator şi prin ceilalţi parametri corelaţi. În acelaşi mod, însă mai exact, mai rapid şi mai consecvent, acţionează şi calculatorul de proces.

Rezumînd, cunoscînd parametrii reglaţi şi sensul necesar variaţiei acestora, într-o situaţie dată, dacă intervalele practic admise, adică paşii de reglare sînt mai mici, şi efectul variaţiei se verifică continuu printr-un echipament de calcul în timp real, atunci paşii de reglare se pot defini drept nişte constante de incrementare şi $\Delta i\ (k)$ specifice parametrului k reglat şi instalaţiei tehnologice.

În această situaţie, modelul cinetic sau de regresie se reduce la un model logic de decizie, reprezentabil chiar printr-un aşa-numit tabel de decizii (tabela 2) mult utilizat în sisteme de prelucrare automată a datelor (SPAD). Indicii L se referă la valoarea minimă admisă, iar M la valoarea maximă admisă. Cifrele 1 şi 0 semnifică îndeplinirea, respectiv neîndeplinirea, unei condiţii sau decizii. Următoarele exemple au menirea de a explica tabelul de decizii:

Tabela 2

TABEL DE DECIZII

CONDIŢII	ACŢIUNEA DE OPTIMIZARE													
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	IV
$x_5 \geqslant (x_5)\ M$	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	0
$(C_5)L > C_5$	0	0	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	1	1
$(C_5)M > C_5 \geqslant (C_5)L$	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
$C_5 \geqslant (C_5)M$	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
$(r_2)M > r_2$	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$r_2 \geqslant (r_2)M$	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
.. $t_1 \geqslant (t_1)M$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
$(t_1)M > t_1 \geqslant (t_1)L$	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0
$(t_1)L > t_1$	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
$(r_2)L \geqslant r_2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
$r_2 > (r_2)L$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
DECIZIA														
$r_2 = r_2 - \Delta i(r_2)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
$r_2 = r_2 + \Delta i(r_2)$	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$t_1 = t_1 + \Delta i(t_1)$	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
$t_1 = t_1 - \Delta i(t_1)$	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Nu se execută modific.	1	1	0	1	0	1	0	1	0	1	1	1	1	0

Exemplul 1 Acţiunea III

Abaterea de la restricţia impusă de valoarea maximă a pierderilor de etilenă (x_5) apelează la programul de acţiune III. Dacă conţinutul de acetilenă în produsul convertit (C_5) este sub limita de restricţie inferioară, iar raportul hidrogen/acetilenă (t_1) este normal, atunci se decrementează cu constanta Δi (t_1). Explicaţia cinetică: excesul de hidrogen este mai mare decît cel necesar hidrogenării doar a acetilenei pînă la etilenă, în condiţiile date de temperatură şi selectivitate a catalizatorului. Concretizarea programului se găseşte sub forma unui mesaj de reducere a debitului de hidrogen, calculată strict cantitativ prin ecuaţia de reglare, raportată însă la noua valoare, optimizată, a variabilei obiectiv.

Exemplul 2 Acţiunea XIV

Dacă funcţionalitatea globală *Fg* nu se găseşte la limita considerată drept maximă, în condiţiile din perioada respectivă, atunci se impune mărirea ei prin reducerea temperaturilor din reactoare, cu condiţia respectării restricţiilor, şi calculatorul de proces emite un mesaj cu valoarea la care se va reduce temperatura de intrare în primul reactor, r_2, rezultată din decrementarea valorii precedente cu Δi (r_2). Motivaţia cinetică şi termodinamică este următoarea: prin reducerea temperaturii de reacţie scade raportul dintre vitezele de reacţie ale reacţiilor secundare şi viteza reacţiei principale. Menţinerea vitezei reacţiei principale necesare în condiţiile de temperatură, presiune şi debit (respectiv timp de contact), pentru a converti cantitativ acetilena, din fluxul etan-etilenă este controlată prin testarea respectării restricţiilor după fiecare decrementare.

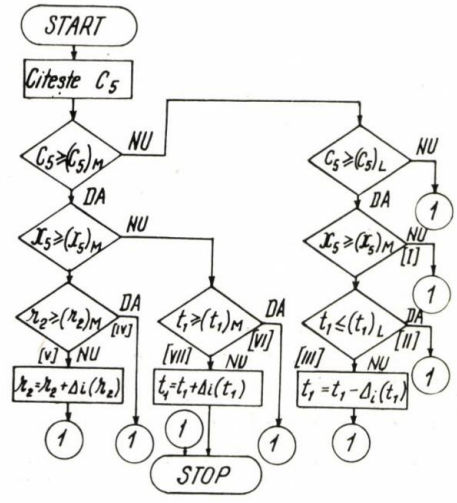


Fig. 4

Legat de acest exemplu, este necesară o observaţie suplimentară. Studiile precedente făcute asupra funcţionării instalaţiei, care au dus la deducerea formulei propuse pentru *Fg*, nu au putut, în condiţii de funcţionare neoptime, să stabilească dependenţa cantitativă exactă dintre timpul de funcţionare a reactoarelor, debitele cumulate de fracţiune şi de acetilenă, numărul ciclurilor de regenerare şi valoarea maximă a funcţionalităţii.

Prin optimizarea iterativă, dinamică, în timp real cu ajutorul calculatorului de proces, funcţionalitatea este menţinută în permanenţă foarte aproape de nivelul maxim, astfel încît, pentru o perioadă definită de funcţionare, se va putea defini şi mai exact limita maximă a acestuia, limită care acum, aşa cum s-a arătat este o limită „considerată drept maximă" la nivelul actual al corelaţiilor stabilite.

Exemplul 3

Mai multe acţiuni rezultă din deciziile ramificate ale unei acţiuni generale, aşa cum se exemplifică prin schema logică din figura 4, în care se arată şi corespondenţa cu tabelul de decizii prin numerele romane ale deciziilor.

Acest tip de programe de reglare optimizată se execută foarte rapid de către calculator, fiind simple, eficiente şi necesitînd un spaţiu de memorie mic.

Realizarea practică a conducerii procesului

Valoarea tuturor variabilelor măsurate ale procesului sînt preluate de calculator în cadrul unui program general de achiziţie a datelor, în secvenţe şi la intervale programate de utilizatori. Rezultatele cromatogramelor se introduc în calculator printr-o consolă de sistem, în această etapă de ghid-operator.

Se introduce apoi în cititorul de cartele un pachet de cartele perforate, care conţin instrucţiunile codificate de reglare şi optimizare, şi se execută cîteva operaţii simple pe claviatura consolei de sistem pentru iniţializarea programului. Rezultatul este tipărit atît pe imprimanta consolei sistemului (pentru evidenţa şi controlul iniţializării), cît şi la maşina de scris electrică (aflată sub comanda directă a unităţii centrale a calculatorului) din sala tabloului de comandă a secţiei de piroliză. Mesajele sînt scrise în clar (alfanumeric) şi conţin data, ora, minutul şi secunda în care au fost emise, conţinutul mesajului propriu-zis, codul variabilei după simbolul regulatorului cunoscut de operator, noua valoare calculată a temei, precum şi unităţile de măsură.

Posibilităţile de conversaţie dintre tehnolog şi calculator nu se limitează, însă, doar la atît. Mesaje în clar, la maşina de scris a tehnologilor, apar şi în alte situaţii, cum ar fi: la depăşirea limitelor maxime, respectiv minime, pentru toate variabilele, cu indicarea exactă a abaterii şi/sau a valorii curente, sau la revenirea parametrilor în limitele normale de funcţionare.

De asemenea, la execuţia modificărilor de parametri cerute de calculator, operatorii tehnologi au posibilitatea de a verifica valorile curente ale acestora pînă la atingerea temei prescrise, prin intermediul unei console speciale cu tastatură şi afişare continuă sau la cerere, a valorii parametrului urmărit, evident mult mai exact decît cum o permite citirea lor de pe scala aparatelor de reglare convenţională.

Programul de reglare şi de optimizare se poate iniţializa şi la cerere, ori de cîte ori intervin modificări mai importante în funcţionarea instalaţiei, sau atunci cînd se execută analize speciale în perioada dintre analizele curente.

Eficienţa conducerii instalaţiei prin calculator în etapa ghid-operator

Rezultatele unei conduceri de tipul celei descrise pot fi apreciate după mai multe criterii de eficienţă:

a) respectarea restricţiilor impuse de calitatea produsului, adică menţinerea concentraţiei de acetilenă sub limita admisă;

b) securitatea în exploatare a instalaţiei;

c) controlul funcţionării instalaţiei de către tehnologi, automatişti de întreţinere, analişti de sistem;

d) pierderile de etilenă prin conversie secundară în etan;

e) funcţionalitatea reactoarelor catalitice.

Referitor la primele două puncte, se poate afirma că, în condiţii normale de funcţionare şi de execuţie a mesajelor, nu s-au produs nici un fel de dereglări ale instalaţiei, prin opriri din cauza calităţii necorespunzătoare a produsului din reactor, sau din cauza incorectitudinii mesajelor.

În ceea ce priveşte cel de-al treilea punct, prin mesajele de operare, bilanţurile de producţie şi protocoalele de parametri, s-a obţinut un bogat material conţinînd evoluţia în timp a raportului H_2/C_2H_2, a pierderilor de etilenă şi a funcţionalităţii, ceea ce dă posibilitatea tehnologilor şi analiştilor de sistem de a interpreta şi a perfecţiona în continuare modelele de reglare şi optimizare.

Prin necesitatea unei întreţineri foarte atente a aparatelor de măsură şi control şi prin detectarea defectării lor în timp foarte scurt chiar prin calculator, avantajele sistemului de conducere cu acest echipament de calcul de proces devin şi mai însemnate.

Avînd înregistrări continue ale funcţionalităţii, există un criteriu global pentru evoluţia funcţionării instalaţiei în timp şi pentru studiul comparativ al perioadelor de funcţionare.

În cel mai înalt grad, s-a considerat că eficienţa poate fi exprimată prin gradul de diminuare a pierderilor de etilenă, ceea ce dă şi posibilitatea evaluării economice a eficienţei noului sistem de conducere. În acest scop, s-au prelucrat statistic pe calculator datele de funcţionare dintr-o perioadă oarecare înainte de începerea analizei de sistem, apoi, din perioada în care s-au cules date pentru modelare,

Tabela 3

REZULTATELE TESTULUI DE SEMNIFICAŢIE STATISTICĂ A DIFERENŢELOR MEDIILOR

Baza de comparaţie / Regim comparat	Analiză de sistem cu culegere de date on-line		Funcţionare clasică curentă fără calculator
Ghid de operare	pierderi medii relative de etilenă (%)	83	48
	testul U	—2,1449	—3,1415
	F(U)	0,0162	<0,0010
	nivel de probabilitate α	98,38	>99,9

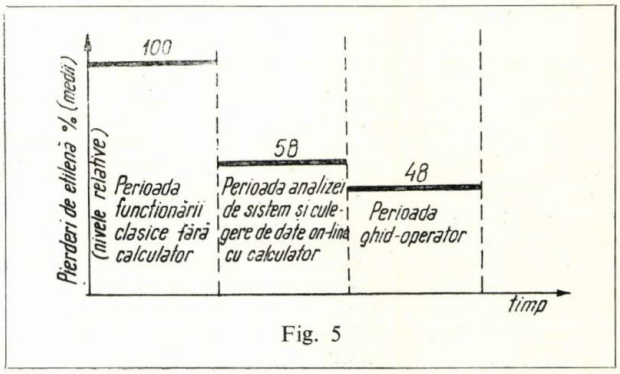


Fig. 5

s-au preluat analize speciale şi s-a reglat mai des şi mai atent instalaţia, şi, în final, din perioada de trei luni de funcţionare a instalaţiei în regim de ghid-operator. Prelucrările de date au conţinut următoarele:

— calculul pierderilor de etilenă pe schimburi;
— medii şi abateri-standard;
— testul U pentru testarea semnificaţiei diferenţei dintre mediile a două serii de măsurători.

Rezultatele sînt arătate în tabela 3 şi în figura 5.

Testele statistice confirmă o diferenţă cantitativă semnificativă între mediile celor trei populaţii, luate două cîte două, cu probabilităţi peste orice posibilităţi de îndoială.

Din punct de vedere economic, ţinînd cont de cantităţile absolute de etilenă neconvertite în etan, de preţul ei, (ca semifabricat) şi de capacitatea de producţie a instalaţiei, venitul suplimentar calculat atinge circa 1,2 mil, lei anual.

Concluzii

Analizînd cinetica şi termodinamica procesului de hidrogenare selectivă a acetilenei din fracţiunea etan-etilenă, pe de o parte, şi cunoscînd sursele de pierderi de etilenă din această instalaţie, pe de altă, parte, s-a conceput un model de reglare şi de optimizare iterativă a procesului, care să satisfacă atît cerinţele practice ale conducerii procesului, cît şi cadrul general al programului de reglare specific tipului de calculator.

Prin combinarea programului de reglare cu cel de optimizare şi adoptarea unei tehnici iterative, se tinde spre respectarea limitelor de restricţie şi spre maximizarea unei funcţii obiectiv, funcţionalitatea globală, propusă tot în urma unei analize profunde a procesului. Realizarea practică a reglării prin calculator a conversiei acetilenei s-a făcut într-o formă simplă, eficientă, uşor executabilă de către operatori.

Reducerea sensibilă a pierderilor de etilenă este rezultatul cel mai vizibil şi mai rapid al noului sistem de conducere.

Din datele cifrice menţionate, rezultă că eficienţa conducerii procesului prin calculatorul de proces în timp real apare deosebit de importantă, chiar şi în această etapă, cea de ghid-operator, a implementării acestuia, în primul rînd prin efectele ei economice.

Bibliografie

1. Laiber V., David D. Rev. Chim., **24**, nr. 10, 1973 p. 775—783

▲ ▲ ▲

BREVET Nr. 56611

Dosar nr.: 62.922 Int. cl.: C 07 c 101/00
Data înregistrării: 28.03.1970 Cl.: 12 q, 6/01
Data publicării: 04.02.1974 C.Z.U.: 661.732.4
Autori: chim. Emil Ioan Melian
chim. Ioan Pop
chim. Iuliu Ciupe
chim. Rodica-Tereza Calmîc
chim. Tiberiu Takacsik
chim. Viorel Todor
Titular: Întreprinderea de medicamente « Terapia » Cluj — Napoca

Titlul: **Procedeu de purificare a acidului pantotenic**

Invenţia se referă la un procedeu de purificare a acidului pantotenic după eliberarea lui de cationi străini şi constă în tratarea cu răşini anionice slab bazice timp de 5—30 minute.

Procedeul conform invenţiei realizează o purificare completă a acidului pantotenic şi a sărurilor sale, care se obţin la calităţi ce permit utilizarea lor în terapeutică.

● ● ●

I. Ciolan

DETERMINAREA GRADELOR DE LIBERTATE A UTILAJELOR CHIMICE

Determinarea gradelor de libertate, adică a numărului de variabile care pot lua valori diferite, independente, este o problemă semnalată mai de mult [1, 6]. Importanța ei s-a evidențiat o dată cu trecerea la controlul cu calculator al unor instalații chimice și petroliere complexe. Cu această ocazie, la elaborarea modelelor, s-au aplicat unele soluții [2, 3] elaborate în trecut și au fost formulate altele noi [4, 5], toate referindu-se la procese de separare.

Analiza funcționării unui utilaj oarecare presupune mai întîi descrierea proceselor care au loc în el și apoi precizarea principalelor legi de desfășurare a acestor procese.

Reprezentarea prin relații de calcul a funcționării utilajului constituie modelul acestuia.

Complexitatea modelului se stabilește în raport cu cunoașterea proceselor din utilaj și cu condițiile lui de utilizare ulterioară.

Inventarierea legilor de desfășurare a proceselor din utilajul considerat duce imediat la o listă de variabile specifică acestor legi și modului în care ele acționează. Evident, numărul legilor este mai mic sau cel mult egal cu al variabilelor (m) pe care le corelează.

Împreună constituie un sistem de n ecuații cu m necunoscute. Dacă $n = m$, legile, transpuse în ecuații, determină complet valoarea variabilelor; acestora nu li se pot impune valori arbitrare, și numărul de grade de libertate este nul.

Dacă $n < m$, atunci la $(m—n) = p$ variabile li se pot da valori arbitrare, în anumite limite. Aceste limite sînt determinate fie de natura variabilelor, fie de domeniul de aplicabilitate a legilor considerate la construcția modelului. Ele mai pot fi determinate de natura și restricțiile proprii utilajelor adiacente.

Numărul p nu specifică natura variabilelor independente cărora li se pot da valori arbitrare, ci numai numărul lor.

De exemplu, în cazul unei conducte prin care trece o soluție cu c componenți, se poate elabora un model bazat numai pe legea conservării masei. În acest caz, variabilele vor fi cîte c debite de componenți la intrare și ieșire, adică:

$$m = 2\ c \tag{1}$$

Aplicarea legii conservării masei de c ori produce c ecuații, cîte una pentru fiecare component, presupunînd că în conductă nu au loc reacții chimice:

$$n = c \tag{2}$$

Gradele de libertate:

$$p = m — n = 2\ c — c = c \tag{3}$$

arată că se pot specifica c debite de componenți, fie la intrare, fie la ieșire, cîte unul pentru fiecare component, respectiv pentru fiecare ecuație.

Procedînd altfel, pentru unii componenți specificațiile ar putea fi contradictorii, iar pentru alții ar lipsi complet.

Din acest exemplu simplu rezultă că specificarea valorii variabilelor se face în așa fel, încît toate cele n ecuații să fie implicate. În caz contrar, legea sau legile întrebuințate la construcția modelului s-ar manifesta într-un mod fizic imposibil, sau nu s-ar manifesta deloc.

Dacă în loc de o conductă se consideră un distribuitor cu o intrare și r ieșiri (fig. 1), numărul de variabile este:

$$m = (r + 1)\ c \tag{4}$$

Legea conservării maselor furnizează tot c ecuații și gradele de libertate sînt:

$$p = (r + 1)\ c — c = rc \tag{5}$$

Pentru fiecare component este, deci, necesară specificarea debitelor la r dintre cele $(r + 1)$ racorduri.

Tot ca în cazul conductei, specificarea a $(r + 1)$ debite pentru un component ar putea să nu respecte bilanțul de materiale al acestuia; specificarea a mai puțin de r debite ar face bilanțul de materiale inaplicabil pentru componentul respectiv.

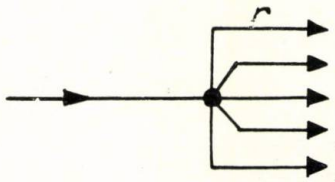


Fig. 1

Dacă raportul dintre două debite de ieșire rezultă prin construcția distribuitorului, pentru toți cei c componenți modelul va trebui să conțină și o lege de distribuție, aplicată de c ori; gradele de libertate devin:

$$p = (r + 1) \cdot c — c — c = (r — 1) \cdot c \tag{6}$$

Dacă raportul dintre un debit de ieșire și toate celelalte sau dintre cel de intrare și $(r—1)$ debite de ieșire este fixat prin construcția distribuitorului:

$$p = (r + 1) \cdot c — c — (r — 1) \cdot c = c \tag{7}$$

Specificarea unui singur debit, de intrare sau ieșire, pentru fiecare component, este necesară și suficientă în acest caz.

Legile de distribuţie nu se aplică mai mult de (r—1) ori unui component, pentru că nu ar aduce nimic nou; a „r"—a aplicaţie rezultă oricum prin diferenţă. În cazul considerat, numai (r—1) fracţii din debitul iniţial pot fi independente; a „r" — a rezultă din condiţia ca suma fracţiilor să fie egală cu 1, adică din bilanţul de materiale. Dacă suma diferă de 1, legea conservării masei, acceptată la construcţia modelului, nu mai este respectată.

Se observă, în plus, că pentru $r = 1$, ecuaţiile (3), (5), (7) devin identice.

Inversul unui distribuitor este un dispozitiv de amestec a r soluţii, cu c componenţi. Gradele de libertate rezultă din aceleaşi ecuaţii.

Modelele conductelor, distribuitoarelor şi amestecătoarelor folosesc la analiza legăturilor dintre utilaje sau dintre părţi ale acestora. Ele nu sînt afectate deloc de starea de agregare sau de proprietăţile energetice ale materialelor vehiculate, şi atîta timp cît nu se introduc legi de distribuţie, concentraţiile componenţilor pe diverse racorduri nu sînt supuse nici unei restricţii.

Dacă se ia în consideraţie şi bilanţul energetic al utilajelor modelate, atunci se pot obţine modele cu aplicabilitate largă. Faţă de cele anterioare, se ţine acum şi evidenţa variabilelor necesare caracterizării energetice a materialelor şi a energiei primite din exterior.

De obicei, se consideră că viteza materialelor circulate este suficient de mică pentru a nu afecta bilanţul energetic; mai mult, se consideră că materialele circulate sînt fluide omogene, în echilibru termodinamic la fiecare dintre intrări sau ieşiri, în parte. În aceste condiţii, compoziţia, plus încă două variabile de stare, de exemplu presiunea şi temperatura, sînt suficiente pentru a defini energia internă a materialelor vehiculate, pe fiecare racord.

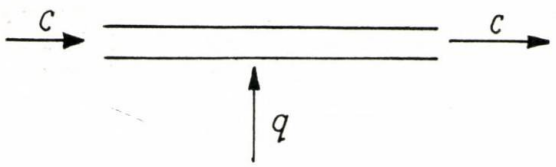


Fig. 2.

Conducta reprezentată în figura 2 primeşte în această nouă situaţie, din exterior, prin perete, energia q.

Pentru caracterizarea compoziţiei şi a stării energetice a materialelor la intrare şi ieşire sînt necesare cîte $c + 2$ variabile, respectiv. Împreună cu variabila q, rezultă un număr de variabile de:

$$2\ (c + 2) + 1 = 2\ c + 5 = m \qquad (8)$$

Celor c bilanţuri de materiale anterioare li se adaugă acum şi un bilanţ energetic, totalizînd $(c + 1) = n$ relaţii; gradele de libertate sînt:

$$p = (2\ c + 5) - (c + 1) = c + 4 \qquad (9)$$

Precizarea proceselor care au loc în conductă face necesară, deci, specificarea a $(c + 4)$ variabile, care însă nu pot fi oricare. Întocmai ca la ecuaţia (3), c variabile se vor referi la componenţi; celelalte, la 4 parametri energetici din 5, la alegere.

Oricum s-ar alege parametrii energetici specificaţi, bilanţul energetic fiind unic, el poate fi efectuat; dacă se aleg două temperaturi şi două presiuni, starea termică la ambele capete ale conductei fiind definită, q rezultă prin diferenţă; dacă se defineşte starea energetică la un capăt al conductei (două grade de libertate), q, şi temperatura sau presiunea la celălalt capăt, bilanţul termic completează baza de calcul al presiunii sau temperaturii rămase. El precizează starea energetică la acest din urmă capăt.

De observat că unele grade de libertate ale modelelor pot fi specificate în mod permanent; de exemplu, conducta adiabatică ($q = 0$) sau cea cu pierdere de presiune neglijabilă (P = const.) Rămîn $(c + 3)$ sau chiar $(c + 2)$ grade de libertate, pentru a căror precizare cantitativă rămîn valabile toate cele menţionate.

Prin introducerea bilanţului energetic în modelul distribuitorului sau al dispozitivului de amestec analizat se obţine un model nou (fig. 3), ale cărui variante au aplicaţii practice numeroase.

Dispozitivul de amestec are sensurile inversate faţă de figura 3.

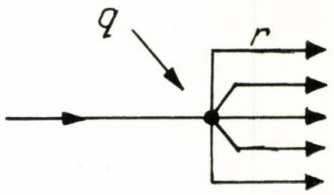


Fig. 3.

Numărul total al variabilelor este $m = (r + 1) \cdot (c + 2) + 1$; 1 pentru q, energia introdusă din exterior.

Legile conservării masei introduc c ecuaţii, iar cea a conservării energiei, o ecuaţie, la fel ca la conducta cu aport de energie; în total $(c + 1)$ ecuaţii.

Gradele de libertate vor fi:

$$P = (r + 1) \cdot (c + 2) + 1 - (c + 1) = r \cdot (c + 2) + 2 \qquad (10)$$

Dacă $r = 1$, se obţine ecuaţia (9).

Dacă modelul este presupus adiabatic, adică întotdeauna $q = 0$:

$$p = r \cdot (c + 2) + 1 \qquad (11)$$

Specificarea gradelor de libertate din ecuaţia (10) se face cu respectarea necesităţilor ambelor bilanţuri care constituie modelul, adică se dau cîte r valori, ale fiecărui debit de component, în total $r \cdot c.$; cele $(2\ r + 2)$ grade de libertate rămase cuprind specificări de temperaturi, presiuni şi q, la alegere.

Frecvent, se utilizează următoarele variante ale modelului din figura 3:

— Model cu temperaturi şi presiuni de ieşire egale între ele. Acestea presupun cîte (r—1) ecuaţii de egalitate suplimentare pentru temperaturi şi presiuni. Gradele de libertate din ecuaţia (10) se reduc cu 2 (r—1) variabile:

$$p = r \cdot (c + 2) + 2 - 2 \cdot (r - 1) = r\ c + 4 \qquad (12)$$

Cînd $r = 1$ modelul corespunde ecuaţiei (9).

— Model ca cel prezentat (ec. 12), cu două ieşiri ($r = 2$) şi cu coeficienţi de distribuţie a componenţilor. Acest model se întrebuinţează la extracţii şi

Tabela 1

REFIERBĂTOARE ŞI CONDENSATOARE

	Dispozitiv de amestec	Conductă	Separator	Total	Dispozitiv de amestec r=2	Conductă cu apart de energie	Separator	Total	Conductă cu apart de energie	Conductă cu apart de energie	Total	Dispozitiv de amestec r=3	Conductă cu apart de energie	Separator	Total	Taler pentru rectificare	Distribuitor	Total		Total
Ecuații( )	(5)	(3)	(7)	Total	(11)	(9) − 1	(15)	Total	(9)	(9)	Total	(11)	(9) − 1	(15)	Total	2-taler pl. rectificare	(14)	Total	2-taler pl. rectificare	Total
Variabile m	2c	c	c	4c	2c+5	c+3	c+2	4c+10	c+4	c+4	2c+8	3c+7	c+3	c+2	5c+12	2c+6	c+3	3c+9	2c+6	2c+6
Ecuații: n	c	c		2c	c+2	c+2		2c+4	1		1	c+2	c+2		2c+4	c+2		c+2	c+2	c+2
Grade de libertate p				2c				2c+6			2c+7				3c+8			2c+7		c+4
Obs.					adiabatic	p = const.	p = const. adiabatic		Dacă se consideră (3) şi pierderile termice către exterior "q_e" se obţine: $p = 2c + 8$			adiabatic	p = const.	p = const. adiabatic.		adiabatic p = const f, p, concentraţii de ieşire egale		Dacă din taler pentru rectificare (o=2c+6) la care se suprimă o intrare (c+2 variabile se egalează cu 0)	
	Taler pentru extracţie	1			Taler pentru rectificare		2		Schimbător de căldură		3	Taler de alimentare		4		Taler de priză		5	Refierbătoare şi condensatoare	6

Tabela 2

| | | | | |

distilări, cînd ieşirile sînt constituite din faze diferite, în echilibru termodinamic. Există c coeficienţi de distribuţie, determinaţi de temperatură şi presiune, dar şi de natura şi raportul maselor totale ale componenţilor. În acest caz ($r = 2$), modelul rămîne cu gradele de libertate:

$$p = 2\ c + 4 - c = c + 4 \tag{13}$$

Dacă modelul este considerat adiabatic:

$$p = c + 3 \tag{14}$$

Dacă, în plus, pierderea de presiune este neglijabilă, adică presiunile la intrare şi ieşire sînt egale, această nouă proprietate a modelului mai introduce o ecuaţie; gradele de libertate scad cu o unitate:

$$p = c + 2 \tag{15}$$

Materialele intră şi ies din distribuitor cu aceleaşi proprietăţi, nemodificate, dar mereu în evidenţa modelului. Gradele de libertate ale modelului de distribuitor fără bilanţ energetic (ec. 7) sînt mai puţine. Acest model prin construcţie nu ţine evidenţa celor două variabile energetice, care pot varia sau nu, fără să fie sesizate.

Ecuaţia (14) foloseşte şi la calculul gradelor de libertate ale distribuitoarelor cu $r = 2$, adiabatice, fără pierdere de presiune, din care fluidele ies cu temperatură, presiune şi concentraţii egale. Egalitatea concentraţiilor introduce numai (c—1) relaţii de egalitate, suma concentraţiilor fiind obligatoriu egală cu 1.

Pînă aici au fost prezentate modele considerate [2, 3, 5] simple, pentru că sînt folosite la construcţia modelelor de utilaje complexe. În realitate, modelele complexe se formează după numai două reguli simple:

în primul rînd, oricare model complex se obţine dintr-un număr de modele simple, de exemplu dintre cele anterioare, alăturate şi legate între ele; în al doilea rînd, oricare legătură de acest fel introduce un număr de c sau ($c + 2$) ecuaţii de egalitate a valorilor variabilelor fluidelor respective, după cum modelele simple legate erau construite numai cu bilanţuri de materiale sau mai conţineau şi bilanţuri energetice.

Gradele de libertate ale modelelor complexe rezultate sînt date de diferenţa:

$$p = \text{suma gradelor de libertate ale modelelor simple constitutive} - \begin{pmatrix} c \\ \text{sau} \\ c + 2 \end{pmatrix} \text{pentru fiecare legătură} \tag{16}$$

Determinarea gradelor de libertate ale utilajelor complexe se poate urmări în tabelele 1 şi 2.

De exemplu, modelul talerului pentru extracţie (1 — tabela 1) este considerat alcătuit dintr-un dispozitiv de amestec, o conductă şi un distribuitor, cu rol de separator de faze, toate legate în serie. Ecuaţiile din prima linie dau gradele de libertate din linia a doua, în total 4 c.

În linia a treia sînt numărate ecuaţiile de racord: rezultă 2 c.

Gradele de libertate ale ansamblului din linia a patra sînt:

$$p = 4\ c - 2\ c = 2\ c \tag{17}$$

La acest taler s-au folosit modele fără bilanţ energetic, considerîndu-se efectele termice neglijabile. Separatorul se consideră cu ieşirile în echilibru.

Celelalte modele din tabela 1 sînt construite în mod asemănător.

În tabela 2 sînt prezentate modele de utilaje care se construiesc după aceleaşi două reguli ale modelelor complexe. La unele utilaje se constată, însă, că structura lor poate să nu fie complet precizată, în sensul că anumite elemente constitutive se repetă de un număr de ori nedefinit la construirea modelului. Acest număr constituie o variabilă în plus, care se adaugă la cele provenite prin însumarea gradelor de libertate ale elementelor constitutive, conform primei reguli. De exemplu, unităţile de extracţie compuse din t talere, în serie (1—tabela 2). Numărul de variabile este de $t \times (2\ c)$, provenit din 1 — tabela 1, la care se adaugă 1 pentru variabila t, esenţială pentru precizarea componenţei modelului. Numărul de ecuaţii provine din cele 2 (t—1) legături, fiecare introducînd c egalităţi de debite de componenţi. Rezultă:

$$p = t \cdot (2\ c) + 1 - 2 \cdot (t - 1) \cdot c = 2\ c + 1 \tag{18}$$

De exemplu, precizarea debitelor componenţilor care intră în unitatea de separare şi a numărului de talere este suficientă pentru precizarea funcţionării utilajului.

Eventual, se pot da ($2\ c + 1$) debite de componenţi; în acest caz, t rezultă din calcul; devine, adică, o variabilă dependentă, cu menţiunea importantă că nu poate lua decît valori întregi, discrete.

Alte modele complexe pot fi găsite tot în tabela 2. Ele sînt construite după aceleaşi reguli ca cele din tabela 1 din modele mai simple, construite, la rîndul lor, cu ajutorul unor legi fizice, aceleaşi pentru toate modelele componente.

Concluzii

Modelarea utilajelor şi instalaţiilor complexe necesită cunoaşterea exactă a numărului de parametri independenţi care definesc regimul de funcţionare.

Modul de determinare a acestui număr a fost descris pentru modele simple şi complexe care îndeplinesc două condiţii:

— funcţionează staţionar, adică nu conţin parametri variabili în raport cu timpul, nici elemente de acumulare de materiale;

— modelele complexe sînt construite din modele mai simple, toate făcute cu ajutorul aceloraşi variabile, şi anume masa componenţilor pentru modele bazate pe legea conservării masei, în plus temperatura şi presiunea sau alte două variabile de stare pentru modelele bazate şi pe legea conservării energiei.

Legile conservării masei şi a energiei determină în exclusivitate numărul variabilelor luate în consideraţie la construcţia modelului. Alte relaţii folosite, de repartiţie, de echilibru, de egalitatea presiunii în diverse puncte ale modelului, nu introduc variabile noi.

Bibliografie

1. Gilliland, E. R., IEC **27**, 1935, p. 260.
2. Gilliland, E. R., C. E. Reed I/EC, **34**, nr. 5, 1942, p. 551.
3. Kwauk, M., A. I. Ch. E. J., **2**, nr. 2, 1956, p. 240.
4. Hanson, D., ş.a. Computation of multistage separation processes — Reinhold Publ. Co., New. York.
5. Smith, B., Design of Equilibrium stage Processes Mc Graw — Hill Book Co., New York.
6. Robinson, C. S., Gilliland, E. R., Elements of Fractional Distillation Mc. Graw — Hill Book Co. Inc., New York, 1950.

▲ ▲ ▲

V. Gh. Vodă

Noi metode de verificare a normalității datelor experimentale aplicate în chimie

Datorită multitudinii de factori care acționează într-un proces chimic, caracteristicile produșilor obținuți vor varia între anumite limite. În cazul în care această variație este produsă de factori cu acțiune întîmplătoare, caracteristicile respective pot fi considerate ca variabile aleatoare care urmează anumite legi de repartiție statistică.

Pentru cunoașterea și dirijarea unui proces de tehnologie chimică este indispensabilă — printre alte aspecte — și stabilirea legilor de repartiție statistică a caracteristicilor produselor rezultate din procesul respectiv, deoarece aceasta face posibilă aplicarea mai departe a unor metode statistico-matematice specifice, care permit luarea unor anumite decizii cu privire la procesul investigat.

După cum este binecunoscut în chimie — ca de altfel și în alte domenii — legea repartiției normală (legea Gauss — Laplace) joacă un rol deosebit de important.

În acest fel, apare necesitatea obiectivă de a se proceda la verificarea normalității datelor experimentale provenite din diferite experiențe de laborator sau industriale, înainte de a desfășura o analiză statistico-matematică mai amănunțită.

Practic, problema „potrivirii" repartiției empirice a unei caracteristici oarecare a unui produs, obținut dintr-un proces oarecare, cu o lege de repartiție teoretică este o problemă de verificare a unei ipoteze statistice, iar testele care se folosesc în acest scop se numesc „teste de concordanță", prin aceasta înțelegîndu-se că se caută concordanța unei repartiții empirice cu o repartiție teoretică cunoscută.

În categoria testelor de concordanță, un loc deosebit îl ocupă — cum era de așteptat — testele pentru verificarea normalității. Aceste teste se pot clasifica în următoarele două mari categorii:

1) teste de distanță (dreapta lui Henry, testul Kolmogorov-Smirnov, testul Massey, testul χ^2);

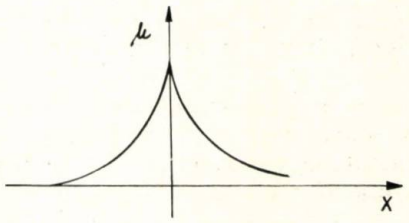
2) teste bazate pe statistici de ordine (testul Shapiro-Wilk, testul D'Agostino).

Testele de distanță evaluează fie îndepărtarea dintre funcția de repartiție empirică și cea teoretică, în diferite puncte, fie îndepărtarea dintre numărul de valori ale variabilei aleatoare X observate într-un anumit interval și numărul de valori — din cele n ale eșantionului considerat — pe care variabila ar trebui să le ia în intervalul respectiv, dacă ipoteza repartiției normale a variabilei X ar fi adevărată. Testele bazate pe statistici de ordine se bazează, în principiu, pe proprietățile unor estimatori liniari ai abaterii-standard pentru repartiția normală, obținuți cu ajutorul statisticilor de ordine.

În aplicațiile statisticii matematice în chimie, testele cel mai des folosite pentru verificarea normalității sînt testele „clasice" χ^2 și „Kolmogorov-Smirnov". În general, însă, aceste teste au două dezavantaje principale:

a) necesită un număr mare de date experimentale (de obicei $n \geqslant 100$);

b) sînt foarte puțin sensibile la alternative simetrice, adică, de exemplu, ele nu pot discrimina între o curbă normală și o curbă de tipul:



Cercetări recente în domeniul testării normalității au scos în evidență faptul că testele bazate pe statistici de ordine, și anume:

— testul Shapiro-Wilk (1965) pentru selecții de volum mic ($3 \leqslant n \leqslant 50$);

— testul D'Agostino (1971) pentru selecții de volum moderat și mare ($n \geqslant 50$);

prezintă proprietăți deosebit de puternice în raport cu testele clasice, în sensul eliminării celor două dezavantaje principale, ceea ce le recomandă în aplicații.

În domeniul chimiei, unde datorită costului anumitor reactivi nu se permit consumuri exagerate, existența unor teste pentru eșantioane de volum mici și moderate este deosebit de utilă.

În cele ce urmează, se vor prezenta aceste două teste, precum și mecanismul lor de aplicare, pentru a putea fi folosite de către practicienii chimiști în analiza statistică a datelor experimentale.

Testul Shapiro-Wilk

Dacă X este variabila aleatoare ce reprezintă caracteristica luată în studiu, atunci problema constă în verificarea ipotezei statistice:

H_0: $X \in N(\mu;\ \sigma^2)$ cu alternativa $H_1 : X \notin N\ (\mu;\ \sigma^2)$

adică X este variabila aleatoare normală de medie μ și dispersie σ^2.

Tabela 1

MĂSURĂTORI EXPERIMENTALE: OXID DE SODIU LAVABIL, ÎN PROCENTE

$(Na_2O)_2$ %	0,03	0,06	0,09	0,10	0,11	0,12	0,13	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,20
Frecvenţa	1	1	2	4	3	3	3	3	7	4	3	3	2	1

Pentru verificarea acestei ipoteze se procedează în felul următor:

1) se efectuează măsurătorile $x_1, x_2, \ldots, x_n$ şi se ordonează crescător:

$$x_{(1)} \leqslant x_{(2)} \leqslant \ldots \leqslant x_{(n)} \tag{1}$$

În limbaj statistic se spune că s-a obţinut „şirul statisticilor de ordine";

2) se calculează expresia:

$$S^2 = \sum_{i=1}^{n} (x_{(i)} - \bar{x})^2$$

unde:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i \tag{2}$$

3) dacă eşantionul are un număr par de elemente, adică $n = 2k$, atunci se calculează expresia:

$$b = \sum_{i=1}^{k} a_{n-i+1}(x_{(n-i+1)} - x_{(i)}) \tag{3}$$

unde valorile a_{n-i+1} $(i = 1, \ldots, n)$ sînt extrase din tabele statistice;

4) dacă eşantionul are un număr impar de elemente, adică $n = 2k + 1$, atunci se calculează expresia:

$$b = a_n (x_{(n)} - x_{(1)}) + \ldots + a_{k+2}(x_{k+2} - x_{(k)}) \tag{4}$$

expresie ce nu conţine mediana eşantionului, adică valoarea $x_{(k+1)}$;

5) se evaluează statistica de decizie a testului, şi anume:

$$w_0 = \frac{b^2}{S^2} \tag{5}$$

Decizia cu privire la ipoteza normalităţii datelor experimentale se ia astfel:

— dacă $W_0 \geqslant W_{n;p}$, atunci se acceptă ipoteza normalităţii cu un nivel de încredere de $p\%$;

— dacă $W_0 < W_{n;p}$, atunci se respinge această ipoteză.

Valoarea $W_{n;p}$ se extrage din tabele statistice, în funcţie de volumul eşantionului şi nivelul de încredere p. [2].

Exemplu. În procesul fabricării aluminiului, materia primă preliminară de bază o constituie hidroxidul de aluminiu, care, prin calcinare, produce alumina, la rîndul ei, prin electroliză, dînd naştere metalului propriu-zis. În tot acest circuit, hidroxidul de aluminiu se obţine dintr-un proces de descompunere a soluţiei de aluminat în anumite condiţii termice, el separîndu-se ulterior printr-o operaţie de filtrare.

Unul dintre parametrii care se urmăresc în acest proces este şi aşa-numitul „oxid de sodiu lavabil", al cărui conţinut se exprimă în procente, un procent ridicat de astfel de substanţă influenţînd negativ conţinutul de Al_2O_3 [1].

Se efectuează 40 de determinări ale $(Na_2O)_2$, datele fiind înscrise împreună cu frecvenţele lor în tabela 1. Se calculează mai întîi media de selecţie, obţinîndu-se:

$$\sum_{i=1}^{40} x_{(i)} = 0{,}03 \times 1 + 0{,}06 \times 1 + 0{,}09 \times 2 + \ldots +$$

$$+ 0{,}19 \times 2 + 0{,}20 \times 1 = 5{,}49$$

de unde, imediat:

$$\bar{x} = \frac{1}{40} \sum_{i=1}^{40} x_{(i)} \cong 0{,}14 \tag{6}$$

Tabela 2

CALCULUL EXPRESIEI S^2

$x_{(i)}$	$x_{(i)} - \bar{x}$	$(x_{(i)} - \bar{x})^2$	$x_{(i)}$	$x_{(i)} - \bar{x}$	$(x_{(i)} - \bar{x})^2$
0,03	—0,11	0,0121	0,15	0,01	0,0001
0,06	—0,08	0,0064	0,15	0,01	0,0001
0,09	—0,05	0,0025	0,15	0,01	0,0001
0,09	—0,05	0,0025	0,15	0,01	0,0001
0,10	—0,04	0,0016	0,15	0,01	0,0001
0,10	—0,04	0,0016	0,15	0,01	0,0001
0,10	—0,04	0,0016	0,15	0,01	0,0001
0,10	—0,04	0,0016	0,16	0,02	0,0004
0,11	—0,03	0,0009	0,16	0,02	0,0004
0,11	—0,03	0,0009	0,16	0,02	0,0004
0,11	—0,03	0,0009	0,16	0,02	0,0004
0,12	—0,02	0,0004	0,17	0,03	0,0009
0,12	—0,02	0,0004	0,17	0,03	0,0009
0,12	—0,02	0,0004	0,17	0,03	0,0009
0,13	—0,01	0,0001	0,18	0,04	0,0016
0,13	—0,01	0,0001	0,18	0,04	0,0016
0,13	—0,01	0,0001	0,18	0,04	0,0016
0,14	0	0	0,19	0,05	0,0025
0,14	0	0	0,19	0,05	0,0025
0,14	0	0	0,20	0,06	0,0036

În tabela 2 sînt sintetizate calculele necesare evaluării expresiei S^2.

Se obţine imediat $S^2 = \sum_{i=1}^{40} (x_{(i)} - \bar{x})^2 = 0{,}0525$ (7)

Pentru calculul expresiei b^2 se alcătuieşte tabela 3.

Se obţine deci:

$$b^2 = 0{,}05004.$$

Atunci:

$$W_0 = \frac{0{,}05004}{0{,}05250} = 0{,}953142 \tag{8}$$

Tabela 3

CALCULUL EXPRESIEI b^2

$x_{(n-i+1)}$	$x_{(i)}$	$w_{(i)} = x_{(n-i+1)} - x_{(i)}$	a_{n-i+1}	$a_{n-i+1}\ w_{(i)}$
0,20	0,03	0,17	0,3964	0,0674
0,19	0,06	0,13	0,2737	0,0356
0,19	0,09	0,10	0,2368	0,0237
0,18	0,09	0,09	0,2098	0,0189
0,18	0,10	0,08	0,1878	0,0150
0,18	0,10	0,08	0,1691	0,0135
0,17	0,10	0,07	0,1526	0,0107
0,17	0,10	0,07	0,1376	0,0096
0,17	0,11	0,06	0,1237	0,0074
0,16	0,11	0,05	0,1108	0,0055
0,16	0,11	0,05	0,0986	0,0049
0,16	0,12	0,04	0,0870	0,0045
0,16	0,12	0,04	0,0759	0,0030
0,15	0,12	0,03	0,0651	0,0020
0,15	0,13	0,02	0,0546	0,0011
0,15	0,13	0,02	0,0444	0,0009
0,15	0,13	0,02	0,0343	0,0007
0,15	0,14	0,01	0,0244	0,0002
0,15	0,14	0,01	0,0146	0,0001
0,15	0,14	0,01	0,0049	0,00005
Σ				0,22370

Consultînd tabelele Shapiro-Wilk pentru $n = 40$, se observă că $W_{40;10\%} = 0{,}949$ ceea ce înseamnă că în acest caz se va respinge ipoteza normalității, deoarece nivelul de încredere este foarte mic. Rezultă că eşantionul de 40 de date este neconcludent, şi de aceea se va mări volumul acestuia, extrăgînd un alt eşantion — de 70 de date, de exemplu — pentru a se vedea dacă într-adevăr trebuie să se respingă ipoteza normalității. Pentru acest caz, se va aplica testul D'Agostino.

Tabela 4

VALORILE CRITICE ALE STATISTICII Y

n	Y_n: 0,025	Y_n: 0,975	Y_n: 0,01	Y_n: 0,99
50	—2,757	1,038	—3,442	1,140
60	—2,699	1,115	—3,360	1,236
70	—2,652	1,176	—3,293	1,312
80	—2,613	1,226	—3,237	1,374
90	—2,580	1,268	—3,100	1,426
100	—2,552	1,303	—3,050	1,470
150	—2,452	1,423	—3,009	1,623
200	—2,391	1,496	—2,922	1,715
250	—2,348	1,545	—2,861	1,779
300	—2,316	1,528	—2,816	1,826

Testul D'Agostino

Acesta constă în următoarele:

1) ordonarea datelor experimentale $x_1, x_2, \ldots, x_n$

$$x_{(1)} \leqslant x_{(2)} \leqslant \ldots \leqslant x_{(n)} \tag{9}$$

2) calculul expresiilor:

$$T = \sum_{i=1}^{n} \left\{ i - \frac{1}{2}(n+1) \right\} x_{(i)} \qquad b_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_{(i)} - \bar{x})^2 \tag{10}$$

$$D = \frac{T}{n^2 s_1} \tag{11}$$

3) evaluarea statisticii:

$$Y = \frac{D - 0{,}282095}{0{,}029986} \cdot \sqrt{n} \tag{12}$$

Decizia cu privire la acceptarea normalității se ia astfel:

a) dacă $Y \in \left(Y_{n;\frac{\alpha}{2}}, Y_{n;1-\frac{\alpha}{2}} \right)$, atunci se acceptă normalitatea;

Tabela 5

MĂSURĂTORI EXPERIMENTALE: $(Na_2O)_L$, ÎN PROCENTE

$(Na_2O)_L$ %	0,03	0,06	0,09	0,10	0,11	0,12	0,13	
Frecvenţa	1	1	3	4	8	9	10	
$(Na_2O)_L$ %	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,20	0,22
Frecvenţa	7	7	6	4	3	3	3	1

Tabela 6

CALCULUL EXPRESIEI $\sum_i i.\, x_{(i)}$

i	$x_{(i)}$	$i \cdot x_{(i)}$	i	$x_{(i)}$	$i \cdot x_{(i)}$	i	$x_{(i)}$	$i \cdot x_{(i)}$
1	0,03	0,03	25	0,12	3,00	49	0,15	7,35
2	0,06	0,12	26	0,12	3,12	50	0,15	7,50
3	0,09	0,27	27	0,13	3,51	51	0,16	8,16
4	0,09	0,36	28	0,13	3,64	52	0,16	0,32
5	0,09	0,45	29	0,13	3,77	53	0,16	8,48
6	0,10	0,60	30	0,13	3,90	54	0,16	8,64
7	0,10	0,70	31	0,13	4,03	55	0,16	8,80
8	0,10	0,80	32	0,13	4,16	56	0,16	8,96
9	0,10	0,90	33	0,13	4,29	57	0,17	9,69
10	0,11	1,10	34	0,13	4,42	58	0,17	9,86
11	0,11	1,21	35	0,13	4,55	59	0,17	10,03
12	0,11	1,32	36	0,13	4,68	60	0,17	10,20
13	0,11	1,43	37	0,14	5,18	61	0,18	10,98
14	0,11	1,54	38	0,14	5,32	62	0,18	11,16
15	0,11	1,65	39	0,14	5,46	63	0,18	11,34
16	0,11	1,76	40	0,14	5,60	64	0,19	12,16
17	0,11	1,87	41	0,14	5,74	65	0,19	12,36
18	0,12	2,16	42	0,14	5,88	66	0,19	12,54
19	0,12	2,28	43	0,14	6,02	67	0,20	13,40
20	0,12	2,40	44	0,15	6,60	68	0,20	13,60
21	0,12	2,52	45	0,15	6,75	69	0,20	13,80
22	0,12	2,64	46	0,15	6,90	70	0,22	15,40
23	0,12	2,76	47	0,15	7,05			
24	0,12	2,88	48	0,15	7,20	$\sum i.\, x_{(i)} = 387{,}26$		

b) dacă $Y \notin \left(Y_{n;\frac{\alpha}{2}}, Y_{n;1-\frac{\alpha}{2}}\right)$, atunci se respinge normalitatea.

Valorile $Y_{n;\frac{\alpha}{2}}$ și $Y_{n;1-\frac{\alpha}{2}}$, pentru $\alpha = 0{,}05$ și $0{,}02$ și diferiți n sînt date în tabela 4, extrase din D'Agostino (1971).

Se menționează că expresia T se mai poate scrie astfel:

$$T = \sum_{i=1}^{n} i \cdot x_{(i)} - \frac{n(n+1)}{2} \cdot \bar{x} \qquad (13)$$

ceea ce ușurează calculele [2].

Exemplu. În tabela 5 sînt înregistrate cele 70 de măsurători reprezentînd procentele de oxid de sodiu lavabil în hidroxidul de aluminiu, împreună cu frecvențele lor.

Pentru ușurința calculelor s-a alcătuit tabela 6 unde sînt evaluate produsele de tipul $i.x(i)$ pentru $i = 1...70$

Pe de altă parte se obțin succesiv: $\frac{1}{2}(n+1)n = 2\,485$,

$$\bar{x} = 0{,}13742 \quad \frac{1}{2}(n+1)n\bar{x} = 2485 \cdot 0{,}13742 = 341{,}4887$$

$$s_1 \cong 0{,}033$$

$$\sqrt{70} \cong 8{,}365$$

Deci $T = 387{,}2600 - 341{,}4887 = 45{,}7713$. Așadar:

$$D = \frac{45{,}7713}{4900 \times 0{,}033} = \frac{45{,}7713}{161{,}7} = 0{,}28306 \qquad (14)$$

ceea ce furnizează:

$$Y = \frac{0{,}28306 - 0{,}28203}{0{,}02998} \cdot 8{,}366 = \frac{0{,}00097}{0{,}00358} = 0{,}27247 \qquad (15)$$

Consultînd tabela 4 se găsește, $Y_{0{,}025;70} = -2{,}652$ și $Y_{0{,}975;70} = 1{,}176$. Cum $-2{,}652 < 0{,}28306 < 1{,}176$ se conclude că eșantionul de 70 de măsurători provine dintr-o populație normală. Așadar, în analiza statistico-matematică ulterioară a datelor experimentale se pot aplica metodele specifice cazului legii normale de repartiție. O problemă interesantă în cazul de față ar fi determinarea limitei de toleranță superioară T_s pentru oxidul de sodiu lavabil și compararea ei cu toleranța impusă de 20% conform normelor de fabricație.

Bibliografie

1. Ghender, A. și Recaciu, I., Calitatea producției și metrologie, 3, 1973, p. 151.
2. Vodă, V. Gh., Special Chapters in Applied Statistics. Lecture Notes. (Curs ținut la Institutul de Cibernetică al Academiei de Științe a Republicii Cuba, martie—iunie, Havana, 1973).

▲▲▲

C. Firoiu

Depunerea galvanică a aliajelor de Ag—Cd.

II. Cercetarea aliajelor depuse în diferite condiţii de lucru

Argintul pur, folosit în scopuri decorativ-protectoare, are două neajunsuri principale: duritate mică şi rezistenţă mică la uzură.

Proprietăţile fizico-mecanice mai bune ale aliajelor de argint fac ca acestea să fie preferate argintului pur.

Aliajele de Ag—Cd depuse galvanic prezintă un interes deosebit pentru contactele electrice. Astfel, rezistenţa la uzură a aliajelor cu 48—50% Cd depuse pe nichel este de 6—8 ori mai mare decît a argintului pur, iar aliajele cu 10—30% Cd se deosebesc puţin de argintul pur în ceea ce priveşte rezistenţa de contact [3].

Acoperirile de argint cu numai 15% Cd îşi păstrează luciul mai bine decît argintul pur, avînd o capacitate de reflexie de 3 ori mai mare decît acesta, iar straturile cu 75% Cd practic nu-şi modifică luciul sub acţiunea diferiţilor compuşi sulfuroşi.

Au fost făcute numeroase încercări de a depune aceste aliaje din diferite tipuri de electroliţi, dar numai electroliţii cianurici şi-au găsit aplicaţii în practică [1, 2, 4—10].

În cele ce urmează sînt prezentate rezultatele experimentale obţinute în condiţii de laborator cu o serie de electroliţi pe bază de cianură.

I. Partea experimentală

Prezenta lucrare are drept scop cercetarea influenţei pe care o exercită parametrii de electroliză asupra compoziţiei, randamentului de curent şi durităţii aliajelor obţinute în electroliţi de diferite compoziţii.

Electroliţii experimentaţi, aşa cum rezultă din tabela 1, sînt împărţiţi în două grupe, *A* şi *B*. Deosebirea de compoziţie dintre ele constă în aceea că electroliţii din prima grupă (electroliţii I—VII) conţin în plus ulei de ricin sulfonat şi sulfat de nichel în cantităţi mici, iar cei din grupa a doua (electroliţii VIII—XV) conţin în plus carbonat de potasiu.

A fost studiată influenţa următorilor parametri:

— densitatea de curent;

— raportul între concentraţia ionilor de argint şi concentraţia ionilor de cadmiu;

— concentraţia totală a ionilor de argint şi cadmiu;

— concentraţia de cianură liberă.

S-au efectuat două serii de experienţe. Prima serie a servit la analiza compoziţiei aliajelor depuse pe electrod de platină cu suprafaţa de 5,6 cm² şi la calcularea randamentului de curent. A doua serie de experienţe, efectuate în aceleaşi condiţii ca în prima serie, a servit la aprecierea aspectului straturilor şi la determinarea microdurităţii acestora. Aliajele din această serie au fost depuse pe electrozi din cupru cu suprafaţa de 1 cm².

Pentru a compara probele între ele, s-a trecut prin electrozi aceeaşi cantitate de electricitate, şi anume: 0,0056 Ah pentru electrodul de platină şi 0,002 Ah pentru electrozii din cupru.

Electrozii din cupru au fost în prealabil lustruiţi bine cu pastă pe bază de Cr_2O_3 şi apoi au fost degresaţi chimic în soluţie de hidroxid de sodiu.

Cunoscînd faptul că electroliţii pe bază de cianură dau rezultate mai bune pe măsură ce lucrează, s-a recurs la o prelucrare prealabilă a lor, care a constat în trecerea unei cantităţi de electricitate de 0,17 Ah/l prin soluţiile de electroliţi conţinînd toate componentele, mai puţin sărurile de argint şi de cadmiu.

Aliajele depuse pe electrodul de platină au fost dizolvate în soluţie de acid azotic cu greutatea specifică de 1,2 g/cm³ şi apoi au fost analizate chimic.

Argintul a fost determinat prin titrare cu sulfocianură de amoniu în prezenţa sulfatului dublu de fier şi amoniu ca indicator, iar cadmiul, prin titrare cu complexon III, folosind ca indicator negru eriocrom T.

Tabela 1

COMPOZIŢIA ELECTROLIŢILOR STUDIAŢI PENTRU DEPUNEREA ALIAJELOR DE Ag — Cd

Nr. electrolitului	Ag, g/l	Cd, g/l	KCN liberă, g/l	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, g/l	Glicocol, g/l	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$, g/l	Ulei de ricin sulfonat, g/l	K_2CO_3, g/l
I	4	4	90	80	10	1	6	—
II	8	4	90	80	10	1	6	—
III	12	4	90	80	10	1	6	—
IV	8	8	90	80	10	1	6	—
V	8	8	60	80	10	1	6	—
VI	8	8	30	80	10	1	6	—
VII	12	12	90	80	10	1	6	—
VIII	2	2	90	40	5	—	—	30
IX	2	4	90	40	5	—	—	30
X	2	8	90	40	5	—	—	30
XI	2	8	60	40	5	—	—	30
XII	2	8	45	40	5	—	—	30
XIII	5	5	90	40	5	—	—	30
XIV	5	10	90	40	5	—	—	30
XV	5	15	90	40	5	—	—	30

Duritatea straturilor depuse pe electrozii de cupru a fost determinată cu microdurimetrul P.M.T. — 3, la o sarcină de 0,020 kgf, timp de 20 s.

II. Rezultate experimentale și interpretarea lor

1. *Compoziția aliajelor*

Compoziția aliajelor a fost calculată cu ajutorul datelor rezultate din analizele chimice și greutățile aliajelor depuse pe electrodul de platină.

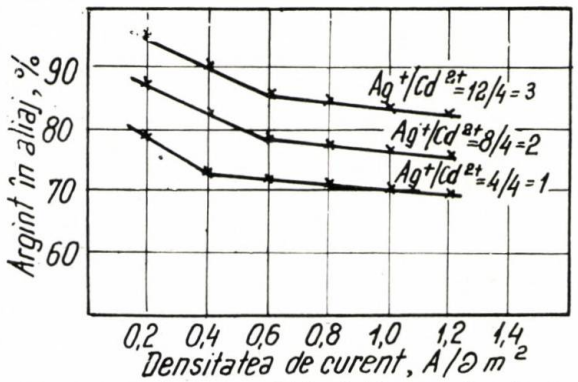


Fig. 1. Variația compoziției aliajelor în funcție de densitatea de curent pentru trei rapoarte ale concentrației ionilor de argint și cadmiu (electroliții I, II și III).

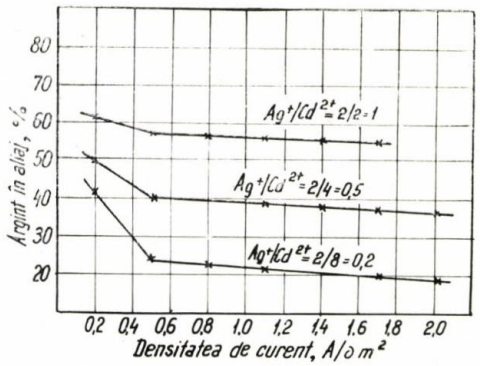


Fig. 2. Variația compoziției aliajelor în funcție de densitatea de curent pentru trei rapoarte ale concentrației ionilor de argint și cadmiu (electroliții VIII, IX și X).

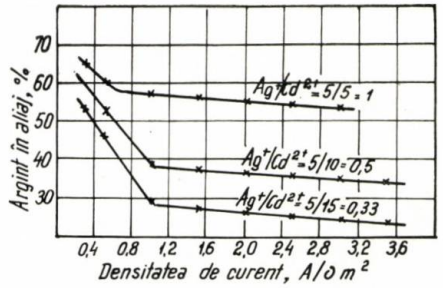


Fig. 3. Variația compoziției aliajelor în funcție de densitatea de curent pentru trei rapoarte ale concentrației ionilor de argint și cadmiu (electroliții XIII, XIV, XV).

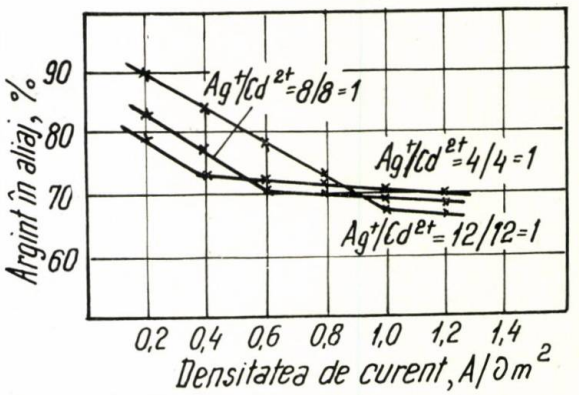


Fig. 4. Variația compoziției aliajelor în funcție de densitatea de curent pentru trei concentrații totale ale ionilor de argint și cadmiu la un raport al lor egal cu 1 (electroliții I, IV, VII).

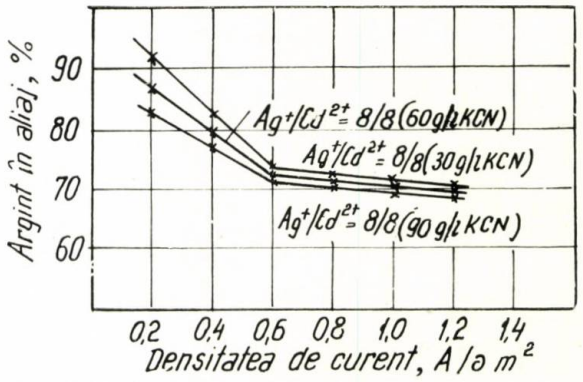


Fig. 5. Variația compoziției aliajelor în funcție de densitatea de curent pentru trei concentrații de cianură liberă la raportul $Ag^+/Cd^{2+} = 8/8$ (electroliții IV, V, VI)

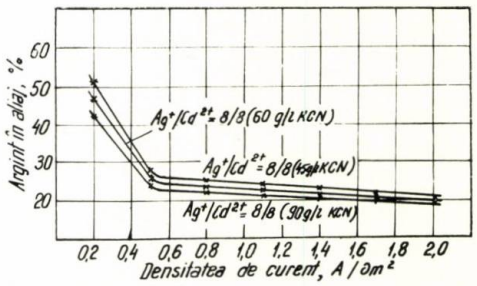


Fig. 6. Variația compoziției aliajelor în funcție de densitatea de curent pentru trei concentrații de cianură liberă la raportul $Ag^+/Cd^{2+} = 2/8$ (electroliții X , XI, XII).

Rezultatele obținute sînt prezentate în diagramele din figurile 1—6, care au pe ordonată procentul de argint, iar pe abscisă densitatea de curent aplicată.

Din examinarea diagramelor din figurile 1,2 și 3 rezultă următoarele:

— Conținutul de argint din aliaje scade cu densitatea de curent. Sărăcirea în argint este relativ bruscă la densități mici de curent și destul de lentă la densități mai mari de curent. Variația lentă a compoziției aliajelor cuprinde un interval mare al densității de curent, ceea ce constituie un important avantaj pentru exploatarea instalațiilor industriale.

— Pentru aceeaşi concentraţie de ioni de cadmiu, conţinutul de argint în aliaje creşte cu cantitatea ionilor de argint din electrolit.

— Electroliţii VIII, IX, X, XIII, XIV şi XV, în comparaţie cu electroliţii I, II şi III, suportă densităţi mai mari de curent. Astfel, electroliţii XIII, XIV şi XV, care au aproximativ aceeaşi concentraţie totală în ioni de argint şi cadmiu cu electroliţii I, II şi III, pot lucra la densităţi de curent de circa 3 ori mai mari decît aceştia din urmă, fără ca aspectul depunerilor să sufere modificări evidente.

Trebuie menţionat, însă, faptul că electroliţii care lucrează la densităţi mari de curent dau rezultate bune numai în cazurile cînd grosimea straturilor nu depăşeşte 3 μ.

În figura 4 este prezentată variaţia conţinutului de argint în aliaj în funcţie de densitatea de curent pentru trei concentraţii ale ionilor de argint şi cadmiu, la un raport al acestora egal cu unitatea.

Din examinarea diagramei se pot face două constatări:

— Procentul de argint în aliaje creşte cu concentraţia ambelor specii de cationi la densităţi mici de curent, pentru ca la densităţi mari de curent variaţia să fie exact inversă.

— Intervalul densităţilor de curent pentru care compoziţia aliajelor se modifică puţin în funcţie de acest parametru este cu atît mai mare, cu cît concentraţia totală a ambelor metale în electrolit este mai mică. Acest fapt pledează pentru folosirea în practică a electroliţilor mai diluaţi.

Diagramele din figurile 5 şi 6, care reprezintă variaţia conţinutului de argint în funcţie de densitatea de curent pentru diferite concentraţii de cianură liberă în electrolit, pun în evidenţă micşorarea concentraţiei de argint în aliaje pe măsură ce creşte concentraţia de cianură liberă. De remarcat faptul că mărirea concentraţiei de cianură liberă de la 30 la 90 g/l provoacă o scădere a conţinutului de argint în aliaje de numai 3—5%, în intervalul densităţilor de curent de 0,6—2,0 A/dm^2. Faptul că la variaţii mari ale cianurii libere corespund variaţii mici ale argintului în aliaje constituie un avantaj din punct de vedere practic.

2. *Randamentul de curent*

Pentru fiecare aliaj s-a calculat randamentul mediu de curent, η, folosind relaţia:

$$\eta = \frac{m}{It}\left(\frac{P_{Ag}}{K_{Ag}} + \frac{P_{Cd}}{K_{Cd}}\right), \% \qquad (1)$$

unde:

m este cantitatea de aliaj depusă la catod, g;
I — intensitatea curentului, A;
t — timpul de electroliză, h;
P_{Ag} — conţinutul de argint în aliaj, %;
P_{Cd} — conţinutul de cadmiu în aliaj, %;
K_{Ag} — echivalentul electrochimic al argintului, 4,02 g/Ah;
K_{Cd} — echivalentul electrochimic al cadmiului, 2,097 g/Ah.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în diagramele din figurile 7—12.

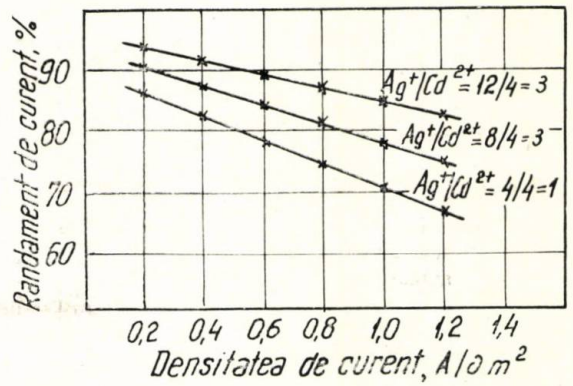


Fig. 7. Variaţia randamentului de curent în funcţie de densitatea de curent pentru trei rapoarte ale concentraţiei ionilor de argint şi cadmiu (electroliţii I, II, III).

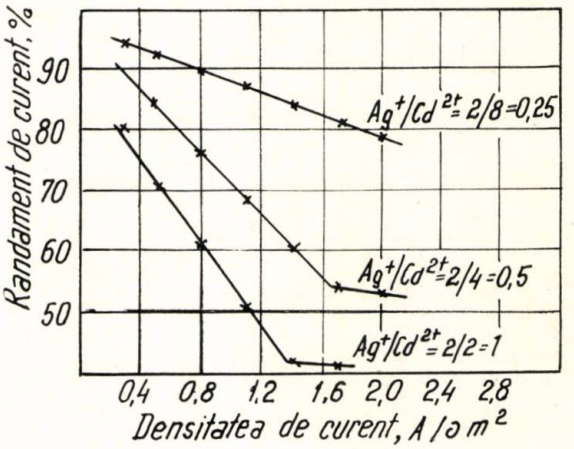


Fig. 8. Variaţia randamentului de curent în funcţie de densitatea de curent pentru trei rapoarte ale concentraţiei ionilor de argint şi cadmiu (electroliţii VIII, IX, X).

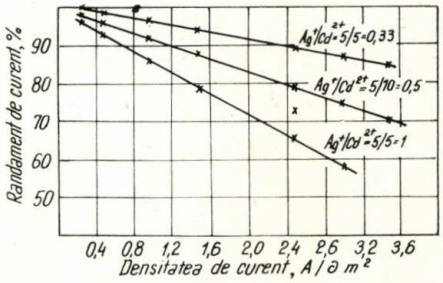


Fig. 9. Variaţia randamentului de curent în funcţie de densitatea de curent pentru trei rapoarte ale concentraţiei ionilor de argint şi cadmiu (electroliţii XIII, XIV, XV).

Din examinarea diagramelor din figurile 7,8 şi 9 se pot face următoarele observaţii:

— Randamentul de curent catodic scade cu densitatea de curent după o lege liniară. Fac excepţie electroliţii VIII şi IX, care conţin cantităţi mici de argint şi cadmiu. În cazul acestor electroliţi, curbele prezintă o frîntură la densităţi mari de curent, după care randamentul continuă să scadă tot liniar cu densitatea de curent, dar într-o măsură mult mai mică.

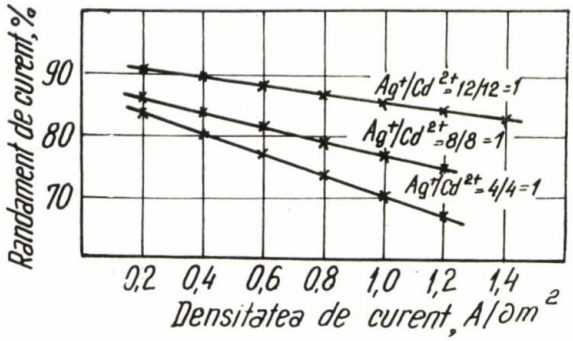


Fig. 10. Variația randamentului de curent în funcție de densitatea de curent pentru trei concentrații totale ale ionilor de argint și cadmiu la un raport al lor egal cu 1 (electroliții I, IV, VII).

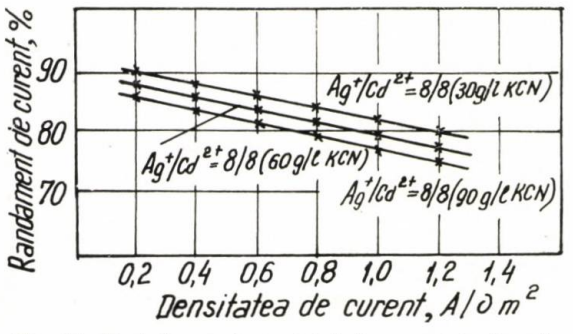


Fig. 11. Variația randamentului de curent în funcție de densitatea de curent pentru trei concentrații de cianură liberă la raportul $Ag^+/Cd^{2+} = 8/8$ (electroliții IV, V, VI).

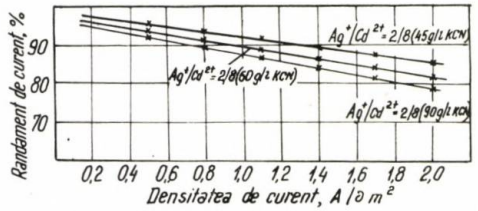


Fig. 12. Variația randamentului de curent în funcție de densitatea de curent pentru trei concentrații de cianură liberă la raportul $Ag^+/Cd^{2+} = 2/8$ (electroliții X, XI, XII).

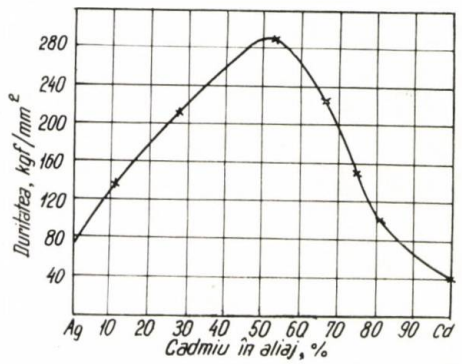


Fig. 13. Variația durității aliajelor de Ag—Cd în funcție de compoziție.

— Variația randamentului de curent cu densitatea de curent este mai accentuată în cazul în care concentrațiile celor două metale în soluție sînt egale. De exemplu, în domeniul densităților de curent de 0,3—3,5 A/dm², randamentul de curent scade pentru electrolitul cu raportul $Ag^+/Cd^{2+} = 5/15 = 0{,}33$ cu 15%, în timp ce pentru electrolitul cu raportul $Ag^+/Cd^{2+} = 5/5 = 1$, randamentul scade cu 44%.

— Randamentul de curent catodic crește cu concentrația totală a ionilor de argint și cadmiu.

Diagrama din figura 10, scoate în evidență creșterea randamentului de curent cu mărirea concentrației totale a ionilor de argint și cadmiu, pentru raportul concentrațiilor egal cu unitatea. Dublarea concentrației totale a celor două specii de cationi provoacă o creștere a randamentului de curent cu circa 5%, la densitatea de 0,2 A/dm², și cu circa 8%, la densitatea de 1,2 A/dm².

Variația randamentului de curent cu densitatea de curent pentru trei concentrații de cianură liberă în electrolit este prezentată în diagramele din figurile 11 și 12. Din aceste diagrame rezultă că randamentul scade cu concentrația de cianură liberă. Avînd în vedere, însă, că această variație este de numai 2—3%, pentru o creștere de 30 g/l KCN liberă, se recomandă concentrații mari de cianură, deoarece electroliții respectivi sînt mai stabili, iar depunerile obținute au o structură mai fină.

3. *Duritatea*

În diagrama din figura 13 sînt date durităților cîtorva aliaje de Ag—Cd, precum și durităților celor două metale depuse separat pe cale galvanică.

Din examinarea diagramei rezultă că durităților, atît ale metalelor individuale, cît și ale aliajelor respective, sînt mai mari decît durităților acelorași metale și aliaje obținute prin turnare. Mai rezultă, de asemenea, că duritatea trece printr-un maxim la un conținut de cadmiu în aliaj de circa 50% Cd.

Avînd în vedere gradul redus de reproductibilitate al determinărilor de duritate pe straturi subțiri, datele prezentate trebuie socotite ca fiind aproximative.

4. *Aspectul aliajelor*

Paralel cu determinările cantitative ale compoziției, randamentului de curent și durității, s-a urmărit și aspectul depunerilor, pentru a se putea face unele recomandări de interes practic.

Electroliții cu adaos de ulei de ricin sulfonat (electroliții I—VII) permit obținerea de depuneri lucioase la densități de curent relativ mici. Astfel, depunerile obținute din electroliții I, II și III au un aspect lucios pentru densități de curent cuprinse între 0,2 și 0,6 A/dm² și un aspect semilucios pentru intervalul 0,6—1,2 A/dm². Electroliții IV și VII dau depuneri lucioase între 0,2 și 0,8 A/dm² și semilucioase între 0,8 și 1,4 A/dm², iar din electrolitul VI, cu conținut mic de cianură liberă (30 g/l KCN), se obțin depuneri semilucioase pe tot intervalul densităților de curent aplicate (0,2—1,2 A/dm²). Se menționează faptul că aliajele obținute din electrolitul cu 30 g/l KCN liberă s-au pătat după cîteva ore de la scoaterea din electrolit, pătare care s-a accentuat în timp. Un alt dezavantaj al acestui electrolit este și acela că după circa 7

zile de la întrebuințare a început să floculeze suspensia ulei de ricin sulfonat.

Electroliții cu adaos de carbonat de potasiu (electroliții VIII—XV) se caracterizează prin faptul că depunerile lucioase se obțin la densități ridicate, adică invers decît la electroliții din prima grupă (0,8—1,7 A/dm^2 pentru electrolitul VIII, 1,1—2 A/dm^2 pentru electrolitul IX, 1,4—2,3 A/dm^2 pentru electroliții X, XI și XII, 1,5—3 A/dm^2 pentru electrolitul XIII, 2,0—3,5 A/dm^2 pentru electrolitul XIV și 2,5—4,0 A/dm^2 pentru electrolitul XV).

La această grupă de electroliți se mai constată că luciul crește cu mărirea concentrației de cadmiu în soluție, iar variația concentrației de cianură liberă practic nu modifică aspectul depunerilor.

Între electroliții cu adaos de ulei de ricin sulfonat și electroliții cu adaos de carbonat de potasiu există o mare deosebire în ceea ce privește grosimea straturilor la care acestea sînt lucioase. În timp ce la electroliții din prima grupă luciul se modifică foarte puțin cu creșterea grosimii straturilor, la electroliții din cea de-a doua grupă începe să se formeze pe suprafața depunerilor pulbere de argint începînd cu grosimea de 2—3 μ. Acest lucru este determinat de valorile ridicate ale densităților de curent aplicate. Luînd în considerație această constatare se poate aprecia că electroliții cu adaos de ulei de ricin sînt recomandabili pentru straturi groase de aliaj, iar cei cu carbonat de potasiu pentru straturi cu grosimi mai mici de 3 μ.

III. Concluzii

Din examinarea rezultatelor experimentale obținute se desprind următoarele concluzii.

1. Au fost experimentate două grupe de electroliți, deosebirea dintre ele constînd în adaosul de ulei de ricin sulfonat asociat cu sulfat de nichel pentru prima grupă și adaosul de carbonat de potasiu pentru cea de-a doua grupă. Datorită acestei diferențe în privința compoziției, din prima grupă de electroliți aliajele de calitate se obțin la densități de curent relativ mici (0,2—0,8 A/dm^2), în timp ce a doua grupă necesită densități de curent ridicate (1,4—4,0 A/dm^2).

2. Compoziția aliajelor este influențată de condițiile de electroliză. Conținutul de argint scade cu densitatea de curent și cu concentrația de cianură liberă și crește cu concentrația ionilor de argint și concentrația totală a ionilor de argint și cadmiu din electrolit.

3. Randamentul de curent catodic scade cu densitatea de curent și cu concentrația de cianură liberă și crește cu concentrația totală a ionilor de argint și cadmiu din electrolit.

4. Duritatea aliajelor de Ag—Cd trece printr-un maxim, în funcție de compoziție. Duritatea maximă de 290 kgf/mm^2, corespunzătoare aliajului cu circa 50% Cd, este de cîteva ori mai mare decît duritatea argintului și cadmiului pur.

5. În funcție de condițiile de lucru se pot obține, cu randamente între 41 și 100%, aliaje într-o gamă largă de compoziții, în care argintul variază între 20 și 95% Ag.

Bibliografie

1. Brenner, A., Electrodeposition of alloys, I, Academic Press New York — London, 1963.
2. Lainer, V. I., Sovremennaia galvanotehnika, Moscova, 1967.
3. Viaceslavov, P. M., Depunerea electrolitică a aliajelor, Ed. tehnică, 1974.
4. Firoiu, C. și Ionescu, O., Rev. Chim. **23**, nr. 2, 1972.
5. Izbekova, O. V. ș.a., Otkrîtia Izobret., nr. 5, 1971.
6. Diacenko, T. F. și Osakovski, A. I., Him. Tehnol., nr. 18, 1971.
7. Kolomeț, A. M. ș.a., Otkrîtia Izobret., nr. 36, 1971.
8. Izbekova, O. V., Kudra, O. K. și Gaevskaia, L. V. J. Prikl. Him., nr. 2, 1967.
9. Solovieva, L. A. și Sisakov, M. R., Sbornic Statei Tehnol. Him., 1965.
10. Raub, E. și Wullkorst, B., Metallforsch., nr. 2, 1947.

Recenzie

J. C. JONNSON: **Tablet Manufacture,** Chemical Technology Review Nr. 30, **(Obținerea tabletelor),** Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, London, 1974, 280 pag.

Cartea reprezintă o culegere de informații detaliate și descriptive bazate pe brevetele acordate începînd din 1967 în S.U.A. în domeniul obținerii diferitelor tipuri de tablete. Ea urmărește un scop dublu — să pună la dispoziție informații tehnice și să servească drept ghid pentru literatura de brevete din S.U.A. Eliminînd termenii legislativi și juridici greoi, autorul prezintă într-un limbaj tehnic semnificativ procedeele și metodele de tabletare și tehnologiile asociate. Noțiunea de tabletă a fost extinsă în cazul lucrării de față și asupra altor forme de granule compactate din pulberi, cristale sau microgranule, cum sînt: pilulele, peletele, drajeele și altele. Ca urmare, culegerea trece în revistă un număr de 211 brevete care ilustrează progresele înregistrate în tehnica și materialele de tabletare. Partea I-a a volumului se ocupă de formarea tabletelor și de excipienții folosiți. Se descrie obținerea tabletelor ușor divizibile, a tabletelor de forme speciale, a tabletelor polistratificate, laminate sau a celor cu punere în libertate controlată a componentelor active. După trecerea în revistă a brevetelor privind procesele și aparatele de tabletare, acoperire și încercare, autorul prezintă noutățile în domeniul materialelor de matrice, învelire sau lubrifiere cum sînt polimerii sintetici, carbohidrații, proteinele, granulele, grăsimile, cerurile, uleiurile și altele.

Partea a II-a a lucrării se ocupă de problemele specifice tabletării diferitelor medicamente, cum sînt: antibioticele, agenții cu efect antiviral, antifungic, analgezic, antipiretic sau antiinflamator, preparatele antidepresante, sedative și tranchilizante, preparatele anticoagulante, vasodilatatoare sau diuretice, hormonii steroidali, vitaminele și alți agenți terapeutici. Majoritatea brevetelor se ocupă de noi produse farmaceutice sau de formule îmbunătățite ale unor medicamente cunoscute de multă vreme (aspirina). Dat fiind că procedeul de tabletare, în sensul dat acestuia în lucrarea de față, este practicat și în alte ramuri industriale au fost incluse în lucrare și brevetele privind granularea produselor alimentare, de igienă, a minereurilor de fier, a negrului de fum, catalizatorilor etc. Astfel cartea se adresează nu numai specialiștilor din industria medico-farmaceutică, ci și tuturor celor ce au de rezolvat probleme de granulare-peletizare. O mare parte din brevetele cuprinse în volum sînt aplicate la scara industrială, dar, independent de aceasta, întreg materialul prezentat este interesant ca sursă de idei.

Teodora Badea şi I. A. Atanasiu

Comportarea electrochimică a oţelului inoxidabil 18/10 în soluţii de acid oxalic

Studiul comportării la coroziune a metalelor şi aliajelor în medii organice prezintă o mare importanţă atît pentru practică, mai ales în industria petrolului şi în cea chimică, cît şi pentru rezolvarea unor probleme teoretice. Este interesant de remarcat faptul că tocmai în ultimii ani au fost intensificate cercetările în această direcţie. O serie de lucrări acordă o atenţie specială deosebirilor între proprietăţile soluţiilor organice şi ale apei [1—7].

Comportarea la coroziune a oţelurilor inoxidabile în soluţii apoase este caracterizată printr-o tendinţă pronunţată de a prezenta pasivitate. Măsurătorile de polarizare în condiţii potenţiostatice, incluzînd potenţialul primar de pasivizare, E_p, densitatea curentului critic de pasivizare, i_{crit}, şi densitatea curentului pasiv, i_p, sînt foarte importante pentru evaluarea rezistenţei la coroziune a materialelor metalice.

Deşi comportarea electrochimică a oţelului inoxidabil a fost studiată într-o varietate mare de soluţii de electroliţi, există puţine studii în care se utilizează acizi organici [8—10].

Studiul de faţă a fost consacrat comportării electrochimice la coroziune şi pasivizare a oţelului inoxidabil 18/10, în soluţii aerate şi dezaerate de acid oxalic.

Procedeu experimental

Cercetările au fost efectuate pe probe din oţel inoxidabil 18/10 (0,04% C; 0,33% Si; 18% Cr; 10% Ni). Electrozii sub formă de plăcuţe cu suprafaţa activă de 2 cm² au fost şlefuiţi cu hîrtie de şmirghel 3/0, degresaţi în tetraclorură de carbon la temperatura de 50°C. Înaintea introducerii în soluţia de studiat, electrozii au fost supuşi la o decapare, pentru 5 min. într-o soluţie constînd din 15% HNO_3 şi 2% HF (în volume) la 60°C [11].

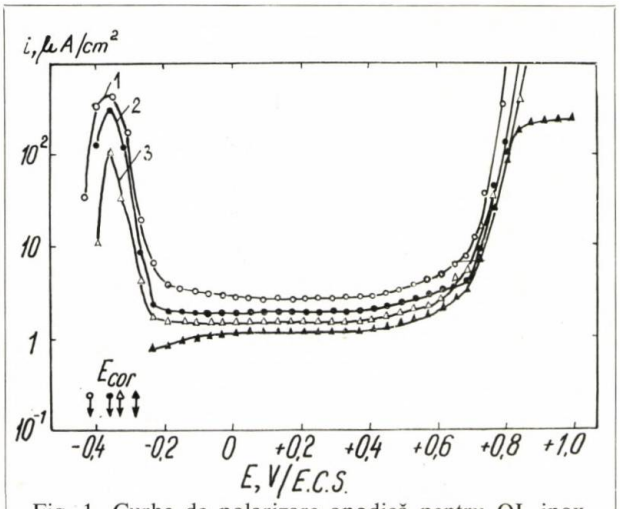


Fig. 1. Curbe de polarizare anodică pentru OL inox 18/10 în soluţii dezaerate de acid oxalic: *1* — 1 N; *2* — 0,5 N; *3* — 10^{-1} N; *4* — 10^{-2} N.

Montarea electrodului şi a celulei în care s-au efectuat studiile de polarizare au fost prezentate într-o lucrare anterioară [12].

Studiul a fost axat pe măsurători de polarizare anodică şi catodică în condiţii potenţiostatice şi potenţial/timp la imersare de lungă durată.

Măsurătorile de polarizare au fost efectuate cu ajutorul potenţiostatului PS 2, folosind tehnica polarizării în trepte, 40 mV/3 min. Ca electrod de referinţă s-a utilizat electrodul de calomel saturat (ECS). Toate determinările au fost efectuate la temperatură constantă, 23± 1°C.

Pentru studiile de polarizare în absenţa oxigenului, soluţiile au fost dezaerate prin trecerea unui curent de azot purificat timp de 3 ore.

Rezultate experimentale

1. *Curbe de polarizare anodică.* În figura 1 sînt prezentate curbele de polarizare anodică în soluţii dezaerate de acid oxalic de diferite concentraţii.

În soluţii cu concentraţii $\geqslant 10^{-1}$N acid oxalic, curbele anodice de polarizare prezintă cele trei zone caracteristice curbei de pasivizare: activă, pasivă şi transpasivă. În soluţia 10^{-2}N acid oxalic, zona activă dispare şi apare o zonă de pasivitate secundară, la potenţiale mai nobile decît + 0,8 V/ECS.

Potenţialul primar de pasivizare, E_p, nu depinde de concentraţia acidului oxalic şi are aceeaşi valoare cu cea determinată în soluţie dezaerată 1 N H_2SO_4 [13]. Densităţile curentului critic de pasivizare, i_{crit}, cît şi cele ale curentului pasiv, i_p, sînt dependente de concentraţia acidului oxalic, scăzînd o dată cu ea (tabela 1).

2. *Curbe de polarizare catodică.* Pentru determinarea vitezei de coroziune în stare activă, în medii acide, curba de polarizare catodică (fig. 2) devine indispensabilă, deoarece efectul supratensiunii hidrogenului poate deveni un factor decisiv într-un asemenea caz.

Astfel, s-a determinat viteza de coroziune în stare activă pentru oţel inoxidabil 18/10, aplicînd metoda dată de S t e r n [14] extrapolarea curbei de polarizare catodică în regiunea comportării Tafel cu potenţialul de coroziune. Datele obţinute sînt prezentate în tabela 1.

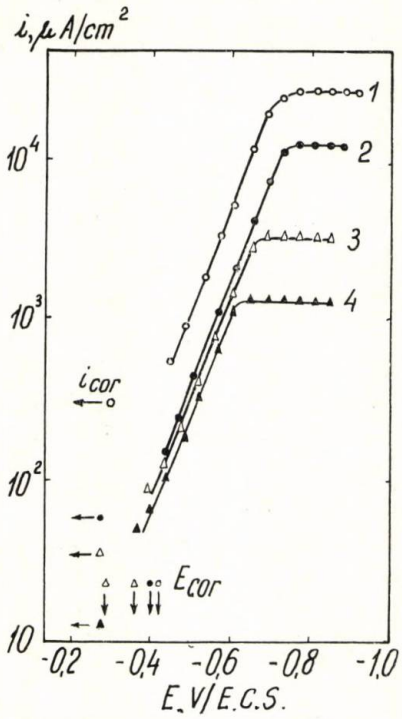


Fig. 2. Curbe de polarizare catodică pentru OL inox 18/10 în soluții dezaerate de acid oxalic:
1 — 1 N; *2* — 0,5 N; *3* — 10^{-1} N; *4* — 10^{-2} N.

Valoarea curentului de coroziune în stare activă este, de asemenea, dependentă de concentrația acidului oxalic, crescînd o dată cu ea. În soluția 1 N acid oxalic, densitatea curentului de coroziune în stare activă i_{cor} = 355 μA/cm², are valoare mai mare cu aproximativ un ordin de mărime decît a celorlalte soluții.

3. *Curbe potențial/timp.* Pentru a caracteriza comportarea oțelului inoxidabil 18/10 la imersare de lungă durată, măsurătorile de polarizare au fost suplimentate cu determinări ale variației potențialului staționar de coroziune E^2_{cor} în funcție de timp, în soluții de acid oxalic, în prezența oxigenului dizolvat. Rezultatele acestor măsurători sînt prezentate în figura 3 și tabela 1.

În soluția 1 N $C_2H_2O_4$, potențialul staționar de coroziune, E^2_{cor}, variază foarte puțin cu timpul de imersare, menținîndu-se la o valoare inferioară potențialului de pasivizare, de —0,370 V/ECS, după 48 de ore. În această soluție, deci, oțelul inoxidabil 18/10 este în stare activă, și oxigenul dizolvat în soluție nu acționează ca pasivator.

La valori $\leqslant$ 0,5 N $C_2H_2O_4$, potențialele staționare de coroziune sînt dependente de timpul de imersare, ele deplasîndu-se spre valori cu atît mai pozitive, cu cît timpul de imersare este mai mare. Dacă în soluția 10^{-2}N acid oxalic această trecere se face lent, în soluțiile 0,5 N și 10^{-1}N, trecerea se face printr-un salt aproape brusc, după un anumit timp de imersare, de la potențiale negative la potențiale pozitive, indicînd trecerea oțelului inoxidabil din stare activă în stare pasivă. Astfel, în soluții diluate, oxigenul dizolvat are rol de pasivator, instaurarea pasivității pe oțelul inoxidabil 18/10 fiind, însă, dependentă de timpul de imersare; s-ar putea spune că pasivitatea stabilă în aceste soluții se obține după 20 de ore de la imersarea electrodului activat.

Discuții

Tabela 1 însumează parametrii electrochimici caracteristici pentru coroziunea și pasivizarea oțelului inoxidabil 18/10 în soluții de acid oxalic.

Tabela 1

PARAMETRII ELECTROCHIMICI DE COROZIUNE ȘI PASIVIZARE PENTRU OL INOX 18/10 ÎN SOLUȚII DE ACID OXALIC

Concentrația $C_2H_2O_4$	1 N	0,5 N	10^{-1} N	10^{-2} N
E^1_{cor}, V/ECS	—0,420	—0,405	—0,370	—0,280
i_{cor}, μA/cm²	355	58,6	34,7	12,6
E_p, V/ECS	—0,360	—0,360	—0,360	—
i_{crit}, μA/cm²	420	168	104	—
i_p, μA/cm²	2,6	2,0	1,6	1,4
E^2_{cor}, V/ECS	—0,370	+0,075	+0,090	+0,096

E^1_{cor} — potențialul de coroziune în soluții dezaerate.

Comportarea oțelului inoxidabil 18/10 în soluții de acid oxalic este apropiată de cea în soluții de acid sulfuric de concentrații comparabile [13]. Valoarea curentului staționar de coroziune de 355 μA/cm² a oțelului inoxidabil 18/10 în soluție 1 N acid oxalic, superioară celei obținute în soluție 1 N H_2SO_4 (250 μA/cm²), indică, totuși, faptul că acidul oxalic este un mediu cu agresivitate mai ridicată. La concentrații mai mici de acid oxalic și în prezența oxigenului dizolvat, oțelul inoxidabil poate să-și reducă viteza de coroziune ca urmare a pasivizării.

În soluții $\leqslant$ 0,5 N $C_2H_2O_4$, în prezența oxigenului, OL inox 18/10 se pasivizează după 20 de ore de imersare. Rezultatele măsurătorilor potențial/timp și ale curentului staționar de coroziune indică o bună concordanță între datele obținute. Astfel, la trecerea de la concentrația de 1 N la 0,5 N acid oxalic se realizează o scădere bruscă a vitezei de coroziune de la 355 la 58,6 μA/cm² și, corespunzător, un salt brusc

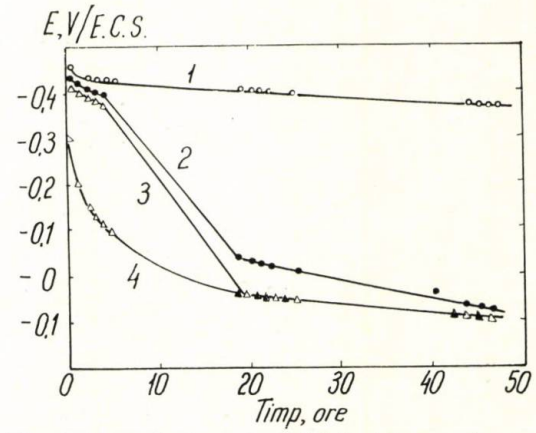


Fig. 3. Dependența potențialului staționar de coroziune de timpul de imersare, pentru OL inox 18/10, în soluții de acid oxalic:
1 — 1 N; *2* — 0,5 N; *3* — 10^{-1} N; *4* — 10^{-2} N.

de potențial de la —0,370 la +0,075 V/ECS, cu trecerea corespunzătoare a oțelului inoxidabil 18/10 din starea activă în stare pasivă. Este de presupus că, în cazul soluțiilor de acid oxalic, un rol important în imprimarea caracterului agresiv, alături de concentrația ionilor de hidrogen rezultați prin disociere (adică *p*H-ul mediului) îl are și anionul $C_2O_4^{2-}$, care poate forma combinații complexe solubile cu metalele aliajului. Cu cît concentrația soluțiilor de acid oxalic este mai ridicată, cu atît este mai mare probabilitatea de formare a combinațiilor complexe și, deci, viteza de coroziune a oțelului inoxidabil 18/10, fapt confirmat de experiențe.

Concluzii

În prezența acidului oxalic, oțelul inoxidabil 18/10 are o comportare electrochimică comparabilă cu cea obținută în soluții de acid sulfuric.

Parametrii electrochimici de coroziune și pasivizare indică soluția 1 N $C_2H_2O_4$ ca fiind cea mai agresivă. La concentrații $\leqslant$ 0,5 N, curentul de coroziune scade brusc (de la 355 $\mu A/cm^2$ în soluția 1 N la 58,6 $\mu A/cm^2$ în soluție 0,5 N).

În prezența oxigenului dizolvat, oțelul inoxidabil 18/10 se pasivizează după aproximativ 20 de ore de imersare, în soluții $\leqslant$ 0,5 N, în timp ce în soluția 1 N $C_2H_2O_4$ rămîne în stare activă.

Bibliografie

1. Schwabe, K. Säurekorrosion der Metalle in Wasserfrein Lössungsmitteln, Berlin 1952
2. Bukowiecki, A., Metall, **13**, 1959, p. 536.
3. McKee, A. B. și Binger, W. W., Corrosion, **13**, 1957, p. 786.
4. Heitz, E. și Meysenbug, C. M., Werkstoffe Korrosion, **16**, 1965, p. 578.
5. Kolotîrkin, I. M. și Kossii, G. G., Zascita Metallov, **1**, 1965, p. 272.
6. Tiuman, A. I., Kuzur, V. S. și Katrevici, A., N. Elektrohimia **2**, 1966, p. 577.
7. Heitz, E., Electrochim. Acta, **10**, 1965, p. 49.
8. Radovici, O. și Roman, E., Rev. de Coroziune **2**, 1972, p. 20.
9. Badea, T. și Atanasiu, I., Revue Roum. Chim., sub tipar.
10. Trabanelli, G., Zucchi, F. și Betti, A., Corrosion Science, **7**, 1967, p. 423.
11. Leckie, H. P. și Uhlig, H. H., J. Electrochem. Soc., **113**, 1966, p. 1 262.
12. Atanasiu, I. și Badea, T., Rev. de Coroziune, **1**, 1971, p. 70.
13. Atanasiu, I. și Badea, T., Rev. de Coroziune, **2**, 1972, p. 14.
14. Stern, M., J. Electrochem. Soc. **102**, 1955, p. 363.

▲ ▲ ▲

Recenzie

Prof. dr. doc. ing. MARGARETA AVRAM **Antidăunători— Editura Academiei Socialiste România, București, 1974, p. 495**

Dezvoltarea agriculturii în vederea asigurării cu hrană a populației globului în continuă creștere nu ar fi posibilă fără utilizarea, alături de îngrășăminte a antidăunătorilor.

Eforturile depuse în țara noastră pentru chimizarea agriculturii ramură de bază a economiei naționale, ar fi de neconceput fără utilizarea mijloacelor chimice de distrugere a dăunătorilor.

Pagubele provocate de dăunătorii animali și vegetali atît culturilor, pădurilor, depozitelor agroalimentare cît și în industrie, gospodării etc., cu toate progresele realizate și a măsurilor luate printr-un efort întreprins pe plan mondial, rămîn în continuare foarte ridicate cifrîndu-se la circa 20—35%. Combaterea dăunătorilor, în afară de efectele arătate mai sus, are și un rol igienico-profilactic, cunoscut fiind faptul că multe animale sau insecte sînt transmițători de boli.

Deși s-au manifestat rezerve în ceea ce privește aplicarea antidăunătorilor din cauza inconvenientelor pe care le prezintă din punct de vedere ecologic, totuși utilizarea pe scară mare a produselor chimice pentru combaterea dăunătorilor în primul rînd în agricultură, reprezintă unica soluție posibilă în vederea obținerii unor recolte bogate.

Industria chimică din țara noastră cunoaște o dezvoltare fără precedent și în cadrul acestui amplu program de diversificare al produselor și sortimnetelor, printre altele, se acordă o mare atenție cercetării și introducerii în fabricație a noi antidăunători, care să satisfacă toate exigențele. În acest vast program sînt angrenați cercetători chimiști, proiectanți, biologi, specialiști din agricultură etc.

Cartea prof. dr. doc. Margareta Avram cuprinde o selectare riguroasă din multitudinea de date publicate în literatura de specialitate oferind cititorului un material atractiv, insistîndu-se în special asupra acelor antidăunători, care interesează țara noastră sau au o circulație mai largă în străinătate cum ar fi combinațiile fosforului, carbamații, triazinele, derivații de piridină etc.

Lucrarea este împărțită în trei părți. În prima parte se tratează substanțele pentru combaterea dăunătorilor animali. Această parte se subdivide în trei părți și anume: substanțe utilizate pentru combaterea insectelor, substanțe utilizate pentru combaterea acarienilor și a altor specii de păianjeni, substanțe pentru combaterea rozătoarelor. Partea a doua se ocupă de substanțele utilizate pentru combaterea bolilor plantelor și partea a treia de substanțele utilizate pentru combaterea buruienilor (ierbicide). La fiecare parte se prezintă în partea introductivă generalități în legătură cu dăunătorii, o privire istorică asupra antidăunătorilor, clasificare și mod de acțiune. La sfîrșitul fiecărei părți se indică bibliografia generală (monografii). Întreaga lucrare cuprinde la rîndul său 19 capitole, la sfîrșitul fiecărui capitol prezentîndu-se bibliografii cu trimiteri la lucrările originale, pe care cititorul le poate consulta în extenso.

În dorința de a prezenta lucrarea cît mai complet, autoarea a tratat unele capitole de interes general cum ar fi: principalii dăunători asupra cărora acționează substanțele chimice, relații între structură și activitate, metode generale de sinteză, chimia principalelor clase de compuși etc.

Două capitole din volum sînt consacrate substanțelor cu acțiune atractantă (atractanți) și cu acțiune sterilizantă (chemisterilizanți), care într-un viitor nu prea îndepărtat vor substitui treptat actualii antidăunători poluanți și neselectivi în majoritatea cazurilor.

Antidăunătorii se tratează în cadrul fiecărui capitol împărțiți după clasificarea chimică pe funcțiuni pe baza sistemului periodic al elementelor, în conformitate cu metodologia adoptată de majoritatea chimiștilor de la noi din țară. La fiecare substanță se prezintă succint aspectele biologice generale, domeniul de utilizare, sinteza (insistîndu-se acolo unde este cazul asupra mecanismului de reacție), proprietățile fizice și chimice.

Fără a fi o tehnologie a fabricării antidăunătorilor ci numai o monografie, care umple un gol resimțit în literatura noastră de specialitate, cartea se adresează deopotrivă chimiștilor, inginerilor, studenților de la facultățile de chimie cît și specialiștilor din agricultură și silvicultură, care se ocupă sub toate aspectele de protecția plantelor cu mijloace chimice cît și igieniștilor angajați în distrugerea unor insecte și animale transmițătoare de maladii.

Galina Mândru, Adriana Munteanu, Elena Popescu şi A. Zuda

Aspecte privind influenţa tratamentului termic de sensibilizare şi a prelucrării la rece asupra comportării la coroziune a unui oţel inoxidabil austenitic de tip Cr-Mn-Ni

Oţelurile inoxidabile austenitice au o largă utilizare în construcţia reactoarelor nucleare, datorită proprietăţilor mecanice superioare şi unei bune rezistenţe la coroziunea generalizată.

Folosirea oţelurilor austenitice obişnuite de tip Cr—Ni este uneori limitată, în condiţiile tehnicii nucleare, de anumite deficienţe specifice acestor oţeluri: tendinţă spre coroziune intercristalină; conţinut ridicat de nichel, care determină, prin formarea unor izotopi de viaţă lungă în produşii de coroziune, creşterea radioactivităţii în sistemul de răcire etc.

Deficitul şi costul ridicat al nichelului au dus la elaborarea, în ultimii ani, a unor oţeluri cu conţinut redus de nichel, prin înlocuirea parţială a nichelului cu mangan.

Literatura consemnează relativ puţine date asupra comportării la coroziune a acestui tip de oţeluri [1, 2].

Un factor important care influenţează coroziunea oţelurilor inoxidabile îl constituie prelucrarea la rece. Majoritatea cercetărilor efectuate pentru stabilirea influenţei acestui parametru au fost efectuate prin teste de coroziune accelerate (Strauss, Huey, testul cu $MgCl_2$ etc.) [3—16].

S-au efectuat relativ puţine cercetări în mediu apos, la temperaturi şi presiuni ridicate [17, 18]. Au fost dezvoltate mai multe teorii referitoare la influenţa prelucrării la rece asupra coroziunii oţelurilor inoxidabile ce conţin austenită instabilă, dintre care teoria bazată pe transformarea austenită→martensită prezintă mai mult interes. Cantitatea şi dispunerea martensitei induse prin prelucrare la rece pot influenţa în mod diferenţiat coroziunea oţelurilor.

Tratamentul termic constituie un alt factor important care influenţează coroziunea, în special, susceptibilitatea la coroziunea intercristalină.

În lucrarea de faţă s-a studiat influenţa prelucrării la rece şi a tratamentului termic asupra comportării la coroziune a unui oţel inoxidabil austenitic de tip Cr—Mn—Ni în apă demineralizată, la 300°C şi 100 atm.

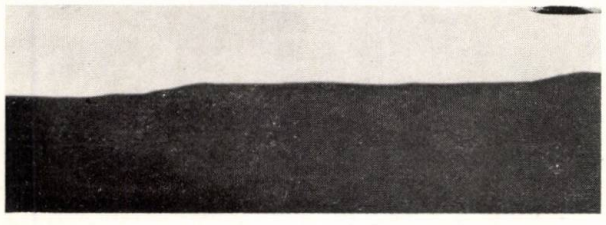


Fig. 1. Probă din oţel Cr—Mn—Ni călită şi prelucrată la rece ($\varepsilon = 31\%$) corodată în apă demineralizată la 300°C, 100 atm. (X680)

Experienţele au fost efectuate în condiţii statice în autoclave din oţel inoxidabil.

Condiţiile de lucru au fost următoarele: temperatura = 300°C, presiunea = 100 at. S-a utilizat apă demineralizată cu următoarele caracteristici: pH = = 7—7,6; conductivitatea iniţială = 0,5—1 μ S cm^{-1}; conţinut de O_2 = 7—8 mg/l. Durata de testare = = 3 000 ore.

Probele au fost de formă dreptunghiulară, cu dimensiunile de $50 \times 10 \times 3$ mm.

Compoziţia chimică a oţelului studiat: C = 0,03%; Mn = 8,2%; Si = 0,2%; Cr = 18%; Ni = 4%; N = = 0,26%; P = 0,025%; S = 0,008%.

Probele au fost supuse următoarelor operaţii:

— tratament termic de călire efectuat la 1000°C, 0,5 h, răcire în apă;

— prelucrare la rece prin întindere la grade de deformare de 10—40%, operaţie efectuată pe o parte din probe;

— tratament termic de sensibilizare efectuat la 700°C, 2h, răcire în aer, pe o parte din probe;

— şlefuire pe hîrtie abrazivă;

— degresare în detergenţi, spălare cu apă demineralizată, alcool şi uscare;

— decapare într-o soluţie nitrofluorhidrică, astfel încît să se elimine circa 15—20 μ pe faţă;

— pasivizarea într-o soluţie de acid azotic;

— cîntărire la balanţa analitică.

Rezultate experimentale

Evaluarea coroziunii s-a făcut prin determinarea vitezei de coroziune prin metoda gravimetrică şi studii metalografice, rezultatele fiind prezentate în tabela 1.

Din examinarea tabelei 1 se desprind următoarele observaţii:

— probele călite au viteze de coroziune apropiate ca valoare, indiferent de gradul de prelucrare la rece;

— tratamentul de sensibilizare măreşte coroziunea generalizată;

— viteza de coroziune a probelor sensibilizate scade cu gradul de prelucrare la rece.

Studiile de structură scot în evidenţă, de asemenea, o comportare diferită în funcţie de tratamentul termic şi deformarea la rece.

Astfel, în cazul materialului călit s-a evidenţiat un atac corosiv uniform distribuit pe suprafaţă, probele neprezentînd amorse de fisuri atît în stare neprelucrată, cît şi la toate gradele de deformare studiate (fig. 1).

Tabela 1

INFLUENȚA TRATAMENTULUI DE SENSIBILIZARE ȘI A PRELUCRĂRII LA RECE ASUPRA COROZIUNII OȚELULUI Cr—Mn—Ni

Prelucrarea la rece (alungirea, %)	Tratament termic	Viteza de coroziune, $g/m^2 \cdot h$	Fisuri și amorse
0	călire	$2{,}17 \cdot 10^{-4}$	fără fisuri
0	sensibilizare	$1{,}74 \cdot 10^{-4}$	pătrunderi și amorse de fisuri
10	călire	$2{,}06 \cdot 10^{-4}$	fără fisuri
10	sensibilizare	$4{,}91 \cdot 10^{-4}$	pătrunderi și amorse
21	călire	$2{,}07 \cdot 10^{-4}$	fără fisuri
21	sensibilizare	$3{,}77 \cdot 10^{-4}$	fisuri profunde
29	călire	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$	fără fisuri
29	sensibilizare	$3{,}55 \cdot 10^{-4}$	pătrunderi
35	călire	$2{,}16 \cdot 10^{-4}$	fără fisuri
40	sensibilizare	$2{,}43 \cdot 10^{-4}$	pătrunderi

În cazul probelor sensibilizate s-a constatat apariția unor forme de atac localizat, sub formă de pătrunderi, amorse de fisuri, și fisuri, atac diferențiat în funcție de gradul de prelucrare la rece.

Probele sensibilizate neprelucrate la rece au prezentat pătrunderi și fisuri (fig. 2, 3).

Probele deformate la grade de 10—30% au prezentat, de asemenea, pătrunderi și amorse de fisuri, atacul localizat cel mai pronunțat (fisuri, cristale desprinse) constatîndu-se în cazul probelor cu deformarea de 21% (fig. 4—6).

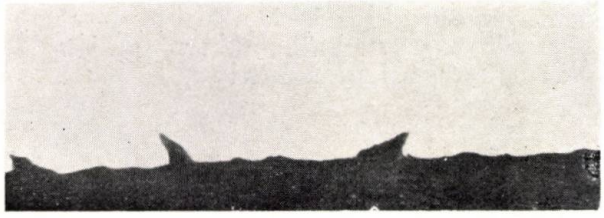


Fig. 2. Probă din oțel Cr—Mn—Ni sensibilizată, corodată în apă demineralizată la 300°C, 100 atm. (X680).

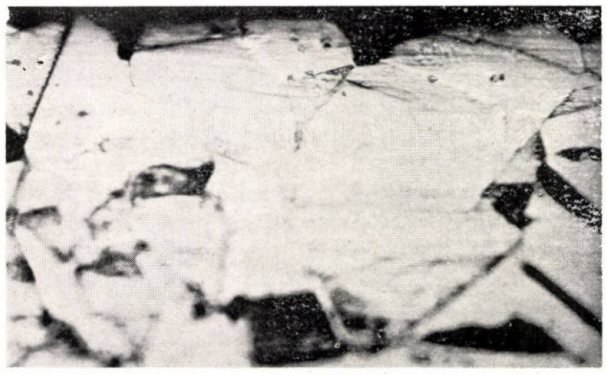


Fig. 3. Probă din oțel Cr—Mn—Ni, sensibilizată, corodată în apă demineralizată la 300°C, 100 atm, atac apă regală (X1200).

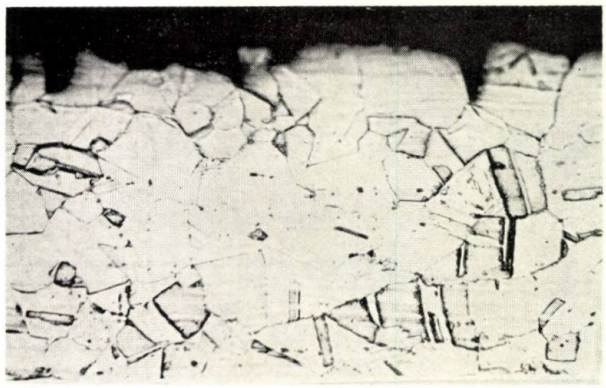


Fig. 4. Probă din oțel Cr—Mn—Ni, prelucrată la rece ($\varepsilon = 10\%$), sensibilizată, corodată în apă demineralizată la 300°C, 100 atm; atac apă regală (X750).

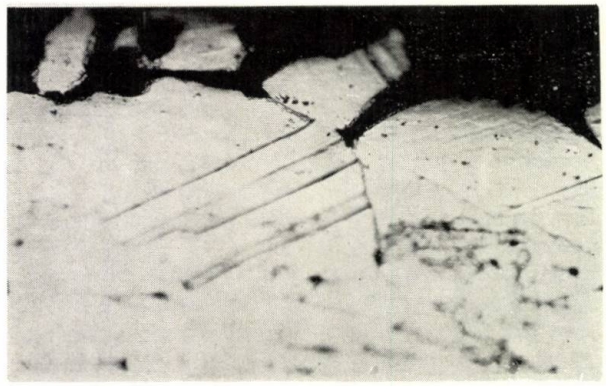


Fig. 5. Probă din oțel Cr—Mn—Ni, prelucrată la rece ($\varepsilon = 21\%$), sensibilizată, corodată în apă demineralizată la 300°C, 100 atm; atac apă regală (X1200).

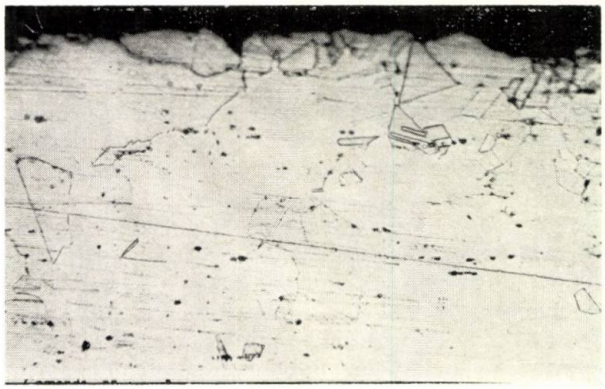


Fig. 6. Probă din oțel Cr—Mn—Ni, prelucrată la rece ($\varepsilon = 30\%$), sensibilizată, corodată în apă demineralizată la 300°C, 100 atm; atac apă regală (X750).

Concluzii

Oțelul austenitic inoxidabil de tip Cr—Mn—Ni studiat prezintă o bună comportare din punctul de vedere al coroziunii generalizate, viteza sa de coroziune fiind de același ordin de mărime cu aceea a oțelurilor austenitice inoxidabile Cr—Ni obișnuite de tip 18/8.

Tratamentul termic de sensibilizare, efectuat pe probe prelucrate la rece, măreşte coroziunea generalizată.

Viteza de coroziune este maximă pentru $\varepsilon = 10\%$ şi scade cu gradul de prelucrare la rece.

În cazul materialului călit, prelucrarea la rece nu influenţează comportarea la coroziune (viteza de coroziune şi tendinţa spre fisurare).

Tratamentul de sensibilizare influenţează susceptibilitatea la atac corosiv localizat, în funcţie de gradul de prelucrare la rece.

Atacul localizat cel mai pronunţat a fost pus în evidenţă pe probe cu un grad de prelucrare $\varepsilon = 21\%$. Acest atac localizat se manifestă sub formă de fisuri intercristaline ce pătrund destul de adînc în material, determinînd chiar dislocarea unor cristale.

La grade de prelucrare la rece mai mari ($\varepsilon = 30\%$, 40%) atacul localizat este mai puţin pronunţat, nu se observă fisuri, ci numai amorse şi pătrunderi ($\varepsilon = 40\%$).

Se constată, deci, o atenuare a coroziunii localizate cu creşterea gradului de prelucrare la rece (20—40%), comportare asemănătoare cu aceea a oţelurilor austenitice inoxidabile Cr—Ni 18/8. Fenomenul este atribuit prezenţei fazei martensitice, induse prin prelucrarea la rece. Plachetele de martensită funcţionează ca zone de nucleaţie pentru carburile de crom. Astfel, carburile de crom vor precipita nu numai la marginile cristalelor, ci şi în zonele octaedrice ale reţelei austenitice.

Această multiplicare a zonelor de precipitare corespunde unei diminuări a gradientului de concentraţie în crom din matrice [15], respectiv o scădere a tendinţei spre coroziunea localizată la limita cristalelor.

Bibliografie

1. Babakov, A. A. şi Pridanţev, M. V., Korozionnostoikie Stali; splavî; Moskva, Maşghiz, 1971.
2. Logan, M. I., The Stress Corrosion of Metals, Jonn Wiley and Sons, Inc. New-York, 1966.
3. Van Rooyen, D., Corrosion, **16,** nr. 8, 1966, p. 93.
4. Krafft, G., Corrosion, **21,** nr. 6, 1965, p. 188.
5. Bourkart, E., Hochmann, J., Mem. Sci. Rev. Met., **60,** nr. 7—8, 1963, p. 551.
6. Bourkart, E., Corrosion, **22,** nr. 1, 1966, p. 21.
7. Matsuhimo, I., Deegan, D. şi Uhlig, H. H., Corrosion **22,** nr. 1, 1966, p. 23.
8. Birley, S. S. şi Tromans, D., Corrosion **27,** nr. 2, 1971, p. 63.
9. Tedmon, C. S. şi Vermilyea, J. R., Corrosion **27,** nr. 3, 1971, p. 104.
10. Tedmon, C. S. şi Vermilyea, J. R., J. Electrochem. Soc 118 nr. 2, 1971, p. 192.
11. Desestret, A. şi Wagner, G., Corrosion et Anticorrosion, **20,** nr. 1, 1972, p. 98.
12. Cunha Belo, M., Montuelle, J., Corrosion-Traitements-Protection **20,** nr. 2, 1972, p. 105.
13. Cihal, V., Corrosion — Traitements — Protection **18,** nr. 7, 1970, p. 441.
14. Randak, A. şi Trautes, F. W., Werks. und Korrosin **21,** 1970, p. 97.
15. Clarke, W. L. şi Gordon, G. M., Corrosion, nr. 1, 1973, p. 1.
16. * * * Spravocinik po korrozii i iznosu v iadernih reaktorah s vodeanim ohlajdeniem, Atomizdat, Moskva, 1960.
17. Akolizin, P. A. şi Korneeva, L. V., Korrozia reaktornih materialov, Gosatomizdat, Moskva, 1960.
18. Phelps, E. H. şi Mears, R. B. I-th Internat. Congr. on Metallic Corrosion, London, 1961.

Recenzie

TIBOR ERDEY-GRÚZ: **Transport Phenomena in Aqueons Solutions (Fenomene de transport în soluţii apoase)** Akadémiai Kiadó, Budapesta 1974, 512 p. format 24 × 162 mm.

În seria monografiilor de chimie-fizică, lucrarea prezentă are o fizionomie unică, începînd chiar cu subiectul: în timp ce operele standard tratează fie numai aspectele termodinamice (Mişcenko & Poltoraţkii, Rowlinson, Hildebrand ş.a.), fie numai cele structurale (Sahparonov, Samoilov, Eisenberg & Kauzmann etc.) ale chimiei soluţiilor, Erdey-Grúz reuşeşte a prezenta multilateral — deşi nu exhaustiv — largul cerc de procese înglobate în categoria „fenomene de transport''. Cunoaşterea detaliată a acestor procese merită cu siguranţă atenţia atît a fizico-chimiştilor, cît şi a inginerilor proiectanţi şi tehnologi din industriile chimice, metalurgice, alimentară şi textilă, ca şi a specialiştilor în tehnicile cele mai diverse — de la energetica nucleară şi pomparea lichidelor pînă la protecţia anticorosivă.

Din cauza complexităţii subiectului tratat se prezintă destul de extins o serie de probleme conexe în prima şi ultima (a 5-a) parte a lucrării: structura lichidelor, gheţei şi apei lichide, modificările structurale ale apei sub influenţa solutului molecular sau ionic, interacţiunile ion-ion şi ion-solvent, metodele de corelare ale parametrilor cinetici de cei structurali şi termodinamci în soluţiile apoase (în special de electroliţi) şi posibilităţile de studiu experimental al efectelor enumerate. Corpul lucrării — părţile 2,3 şi 4 — este consacrat detalierii celor trei fenomene de transport prezentînd o importanţă deosebită în cazul soluţiilor apoase: curgerea vîscoasă, difuzia şi conductibilitatea electrolitică. Pentru fiecare dintre aceste părţi sînt expuse, într-o ordine elastică, următoarele probleme: relaţiile flux-gradient, teoriile de diferite provenienţe (hidrodinamice, structurale, cinetice, teorii bazate pe aspectele termodinamicii fenomenologice, statistice sau a proceselor ireversibile) asupra fenomenului respectiv; efectul parametrilor externi (temperatură, presiune, cîmp magnetic, modul de aplicare al cîmpului electric sau al forţelor mecanice, intensitatea cîmpului de forţe); efectul formei, mărimii, sarcinii şi concentraţiei particulelor transportate; efectele prezenţei concomitente a mai multor substanţe dizolvate; efectul interacţiunilor specifice solvent-solvent, solut ionic/solut molecular, ion-ion şi ion-contraion; diferitele variante şi mecanisme de realizare a procesului de transport (interdifuzia, autodifuzia şi difuzia microcomponenţilor, conductibilitatea electrolitică normală şi prototropică, conductibilitatea electronică a soluţiilor).

Lucrarea se remarcă prin echilibrul bine realizat între prezentarea aspectelor teoretice şi a celor experimentale, între particularităţile de manifestare ale fenomenelor expuse şi caracteristicile lor generale. Aparatul fizic şi matematic însoţitor este expus la un grad rezonabil de complexitate. Se subliniază de regulă limitele fiecărei teorii alături de succesele în explicarea unor date, astfel încît reies cu pregnanţă problemele actualmente insuficient sau contradictoriu explicate. Se acordă o atenţie specială chestiunilor de interes practic nemijlocit, cum ar fi efectul prezenţei şi concentraţiei neelectroliţilor asupra conductibilităţii — domeniu în care autorul se ilustrase deja în mod deosebit prin contribuţiile precedente. De asemenea aspectele foarte noi, cum sînt calculele mecanocuantice ale stabilităţii oligomerilor apei, difuzia electronului în apă sau studiul hidratării ionilor prin tehnici RMN, îşi găsesc o reflectare adecvată.

Ca omisiuni posibile ale lucrării pot fi considerate conductibilitatea termică şi fenomenele de transport în soluţii de polimeri, dar volumul limitat al lucrării nu a permis abordarea acestor domenii. Bibliografia extrem de bogată (peste 1000 titluri), bine citată şi subdivizată pe probleme şi adusă la zi (1973) reprezintă un alt merit al lucrării, alături de claritatea de stil, buna selecţionare, ordonare şi dozare a materialului şi atitudinea critică, dar obiectivă faţă de datele şi interpretările prezentate.

✧ ✧ ✧ ✧ ✧

R. Zamfirache şi E. Dacin

Comportarea la deshidratare a nămolurilor provenite de la tratarea apelor reziduale din rafinării

II. DESHIDRATAREA PRIN CENTRIFUGARE

Tehnica deshidratării prin centrifugare a nămolurilor rezultate din procesele de epurare a apelor reziduale cunoaşte în ultimii ani o utilizare crescîndă, datorită avantajelor majore pe care le posedă acest tip de echipament. Comparativ cu filtrarea, deshidratarea prin centrifugare este mai avantajoasă, deoarece se realizează, la aceleaşi capacităţi, cu aceeaşi valoare de investiţie, dar cu costuri de operare mai mici, necesită spaţii mai reduse, iar facilităţile de automatizare sînt mai mari.

Centrifugele moderne destinate tratării suspensiilor nămoloase se caracterizează printr-o forţă centrifugă relativ mare şi prin capacitatea de a deshidrata nămoluri de diferite tipuri, pînă la turte bine concentrate şi un grad ridicat de clarificare a efluentului. Dintre numeroasele tipuri constructive existente, cel mai frecvent utilizate la concentrarea şi deshidratarea nămolurilor provenite din procesele de tratare a apelor reziduale comunale şi industriale sînt centrifuga cu melc cu carcasă închisă şi centrifuga cu disc [2, 3, 4].

În lucrarea de faţă se prezintă rezultatele experimentale obţinute la deshidratarea unor nămoluri provenite de la tratarea apelor reziduale din rafinării pe o centrifugă orizontală cu melc, model SHARPLES SUPER-D-CANTER, de capacitate mică. S-a considerat utilă studierea performanţelor care pot fi realizate pe această centrifugă în condiţiile tratării nămolului cu agenţi chimici de coagulare, care au rolul de a îmbunătăţi caracteristicile de sedimentare a materialelor solide din nămol, facilitînd separarea lor prin centrifugare.

Datele experimentale obţinute pot fi folosite la estimarea performanţelor unor centrifuge de capacitate mai mare, în diferite condiţii de operare, pentru sistemul particular testat.

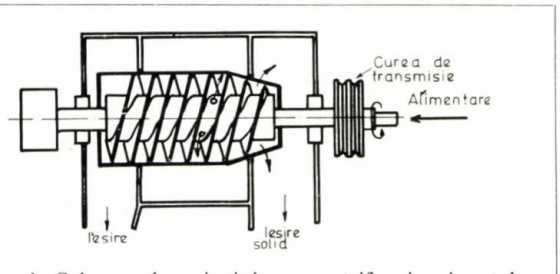


Fig. 1. Schema de principiu a centrifugei orizontale cu melc.

1. Deshidratarea nămolurilor în centrifuga cu melc

Centrifuga cu melc şi carcasa închisă (fig. 1) este o maşină cu funcţionare continuă, care se utilizează pentru separarea dintr-un lichid a materialelor solide în suspensie, în special în cazul cînd se urmăreşte obţinerea unor turte de concentraţie ridicată.

Centrifuga constă în esenţă dintr-un tambur cilindro-conic susţinut pe lagăre, care se roteşte în jurul axei sale longitudinale. În interiorul tamburului se află un melc a cărui formă corespunde aproximativ conturului mantalei tamburului. Melcul se roteşte în acelaşi sens cu tamburul, dar cu o viteză mai mică. Nămolul care urmează să fie deshidratat este condus în tambur printr-un tub de alimentare central şi pătrunde prin orificiile din corpul melcului în interiorul tamburului. Sub efectul accelerării centrifuge, substanţele solide se depun pe peretele tamburului, de unde melcul, avînd o turaţie diferită faţă de cea a tamburului, le transportă din zona de separare către capătul conic, în zona de uscare, unde are loc deshidratarea propriu-zisă. La capătul zonei de uscare, substanţa solidă părăseşte tamburul, iar la capătul opus se scurge apa limpezită.

Procesul de separare dintr-o centrifugă cu melc cu carcasa închisă poate fi descris matematic conform relaţiilor (1), (5), (9).

Dacă în ecuaţia lui Stokes, pentru depunerea substanţelor solide într-un lichid pe baza gravitaţiei, se înlocuieşte acceleraţia gravitaţională prin acceleraţia $\omega^2 R$ a cîmpului centrifug, se obţine:

$$w = \frac{d^2 (\rho_s - \rho_1)}{18\ \eta_l}\ \omega^2 R \qquad (1)$$

în care:

W este viteza de depunere în cîmpul centrifug;
d — diametrul particulelor de substanţă solidă;
ρ_s — densitatea particulelor de substanţă solidă;
ρ_1 — densitatea lichidului;
η_l — viscozitatea lichidului;
ω — viteza unghiulară;
R — distanţa faţă de centrul de rotaţie.

Viteza lichidului în lungul centrifugei v este egală cu raportul dintre debitul de alimentare Q şi secţiunea inelară a lichidului în centrifugă:

$$v = \frac{Q}{\pi\ (R_2^2 - R_1^2)} \qquad (2)$$

iar timpul t în care lichidul parcurge lungimea centrifugei este:

$$t = \frac{L}{v} = \frac{\pi (R_2^2 - R_1^2)}{Q} \cdot L = \frac{V}{Q} \qquad (3)$$

în care:

$R_2 - R_1$ reprezintă diferența dintre raza exterioară și raza interioară a stratului centrifugat;

L — lungimea centrifugei;

V — volumul lichidului din centrifugă.

Distanța pe care o parcurge o particulă oarecare pentru a se depune va fi:

$$x = w \cdot t = \frac{d^2 (\rho_s - \rho_1)}{18\, \eta} \omega^2 R_2 \cdot \frac{V}{Q} \qquad (4)$$

Dacă o particulă dată se găsește la o distanță mai mică decît x față de peretele cilindrului, ea se va depune pe perete, fiind separată din faza lichidă. Într-un sistem ideal, cînd $x = \frac{R_2 - R_1}{2} = \frac{s}{2}$, jumătate din particulele de diametru d se vor depune pe peretele cilindrului și vor fi înlăturate din faza fluidă, iar cealaltă jumătate nu. În acest caz, debitul centrifugei este:

$$Q = \frac{d^2 (\rho_s - \rho_1)}{9\, \eta} \omega^2 R_2 \frac{V}{s} \qquad (5)$$

sau:

$$Q = \left[\frac{d^2 (\rho_s - \rho_1)}{9\, \eta} \cdot g\right]\left[\frac{\omega^2 R_2}{g} \cdot \frac{V}{s}\right] \qquad (6)$$

În ecuația (6), prima paranteză reprezintă dublul vitezei de sedimentare în cîmpul gravitațional (W_g) și cuprinde parametrii care caracterizează suspensia, iar a doua paranteză cuprinde mărimi specifice centrifugei. Acest grup de mărimi a fost numit factor de capacitate teoretic al centrifugei (Σ) [1, 9] și are dimensiunile unei arii, reprezentînd aria echivalentă a unui decantor în care aceeași cantitate de lichid poate fi clarificată în același grad ca în centrifugă. Ecuația (7) devine:

$$Q = 2\, W_g . \Sigma \qquad (7)$$

Pentru mai multe centrifuge care separă aceeași suspensie (W_g = ct), se poate scrie:

$$\frac{Q_1}{\Sigma_1} = \frac{Q_2}{\Sigma_2} = \ldots = 2\, W_g = \text{ct} \qquad (8)$$

În acest fel se obține un parametru de corelare generalizat Q/Σ pentru datele care indică capacitatea în diferite condiții de centrifugare și care poate fi utilizat la compararea performanțelor centrifugelor. Orice centrifugă care operează cu aceeași valoare a raportului Q/Σ va da teoretic același rezultat pentru sistemul particular testat.

În mod obișnuit, în orice sistem de separare solid — lichid se urmărește obținerea unei turte cît mai concentrate și a unei soluții cu un conținut minim de substanțe solide. În cazul separării unei suspensii pe o centrifugă cu melc cu carcasa închisă, factorii care influențează în bine primul obiectiv nu exercită totdeauna o influență pozitivă și asupra celui de-al doilea. Pe lîngă tipul nămolului, există atît variabile constructive (geometria și viteza cilindrului, viteza diferențială a melcului transportor), cît și variabile tehnologice (debitul de alimentare, condiționarea nămolului prin tratare cu reactivi), care pot fi reglate în așa fel, încît să se asigure o combinație satisfăcătoare între gradul de uscare a turtei evacuate și gradul de limpezire a soluției.

Eficacitatea separării prin centrifugare sau gradul de recuperare a materialelor solide din nămol, exprimat în procente, se calculează cu relația:

$$E(\%) = 100\left[1 - \frac{C_f (C_s - C)}{C (C_s - C_f)}\right] \qquad (9)$$

în care:

C este concentrația (fracții greutate) de materiale solide în nămolul alimentat;

C_s — concentrația (fracții greutate) de materiale solide în sedimentul evacuat;

C_f — concentrația (fracții greutate) de materiale solide în lichidul centrifugat.

Mărirea eficacității separării se poate realiza prin tratarea nămolului cu floculanți minerali sau organici, care îmbunătățesc caracteristicile de sedimentare a materialelor solide. Literatura de specialitate [5, 7, 8] recomandă folosirea cu rezultate bune a varului, a sărurilor metalelor grele (clorura ferică, sulfatul feros etc.) și, în special, a polielectroliților organici sintetici, care au lărgit în mod considerabil numărul materialelor ce pot fi tratate pe centrifuga cu melc. Floculanții nu au numai rolul de a îmbunătăți caracteristicile de sedimentare, ci și pe acela de a crește rezistența structurală a solidelor, favorizînd în acest fel antrenarea lor de către melcul transportor.

2. Rezultate experimentale și discuții

Încercările privind comportarea la deshidratarea prin centrifugare a nămolurilor provenite de la tratarea apelor reziduale din rafinării au fost efectuate cu o centrifugă orizontală cu melc, model SHARPLES SUPER-D- CANTER, mărimea P-600 (diametrul cilindrului 15,2 cm). Este o centrifugă de mică capacitate, folosită pentru experimentări la scară-pilot, fiind astfel proiectată încît să poată trata suspensii de natură cristalină sau amorfă cu un conținut de materiale solide cuprins între 0,5 și 50%. Turația de regim a centrifugei a fost de 3 000 rot/min.

Determinările experimentale s-au făcut pe două tipuri de nămoluri, care provin din procese tipice de tratare a fluxurilor de ape reziduale din rafinăriile de petrol. Primul tip (tipul A) este un nămol decantat la partea inferioară a separatorului gravitațional al rafinăriei, care conține 5—8% materiale solide și o proporție oarecare de ulei. Materialele solide sînt formate din nisip, mîl, particule de catalizator și diferite substanțe de degradare pe bază de carbon, rezultate din procesele de prelucrare a țițeiului. Al doilea tip (tipul B) este un amestec de nămoluri provenite din treptele de tratare mecanică (separatorul gravitațional), chimică și biologică a apelor reziduale din rafinărie, care conține 2—4% materiale solide, formate în mare parte din material biologic de natură gelatinoasă și din particule organice fin divizate.

Natura materialelor solide din aceste tipuri reprezentative de nămoluri este foarte asemănătoare de la o rafinărie la alta, independent de diferențele privind materiile prime sau produsele finite care se obțin. Presupunînd constante concentrația, dimensiunile și densitatea particulelor solide din nămol, variabilele dominante ale procesului de separare pe o centrifugă dată vor fi debitul de alimentare și condiționarea aplicată nămolului. În cazul de față, drept reactiv de condiționare a fost utilizat varul, care, pe lîngă proprietățile sale deshidratante, mai are și rolul de a mări prin adiție greutatea particulelor ușoare din nămol, favorizînd separarea lor prin centrifugare.

Performanțele obținute la deshidratarea prin centrifugare a celor două tipuri de nămoluri în diferite condiții de operare, exprimate prin gradul de recuperare a materialelor solide din nămol și concentrația turtei obținute, se prezintă în figurile 2, 3 și 4.

În figura 2 sînt prezentate curbele de operare obținute în cazul centrifugării nămolurilor netratate cu auxiliar de coagulare. Se poate observa că gradul de recuperare a solidelor din nămol scade cu creșterea debitului de alimentare. Recuperările mai ridicate și turtele mai concentrate obținute pentru nămolul de tipul A se datoresc faptului că sub acțiunea forței centrifuge apa drenează bine printre particulele grosiere din acest nămol, iar turtele compacte formate sînt antrenate fără dificultate de melcul transportor.

Gradul de recuperare este mai mic pentru tipul B, în componența căruia intră și nămol provenit din treapta de epurare biologică. Particulele gelatinoase de natură biologică au o densitate mică și sedimentează greu, formînd turte necompacte, care sînt ușor redispersate de melcul transportor. Astfel, dacă pentru nămolul de tipul A s-au obținut turte cu 40% substanță uscată, pentru tipul B concentrația de materiale solide în turtă nu a depășit 30%.

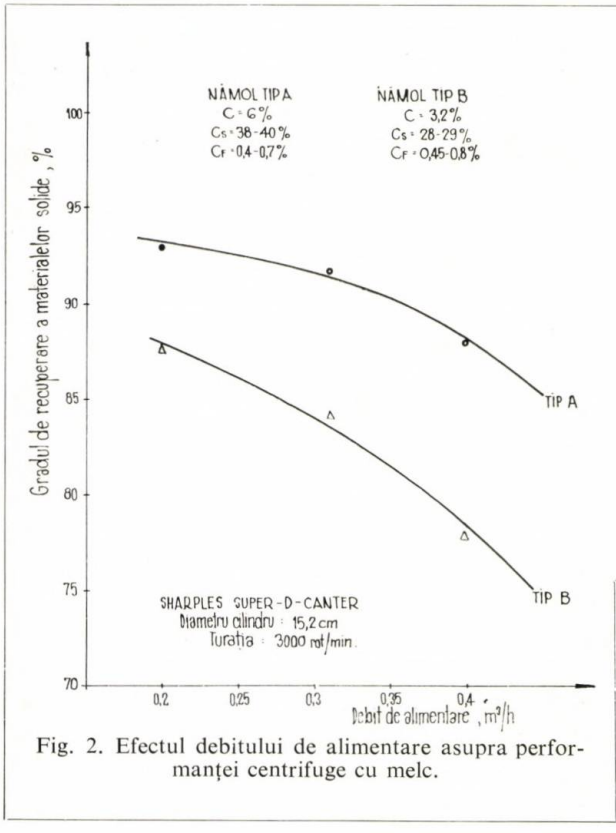


Fig. 2. Efectul debitului de alimentare asupra performanței centrifuge cu melc.

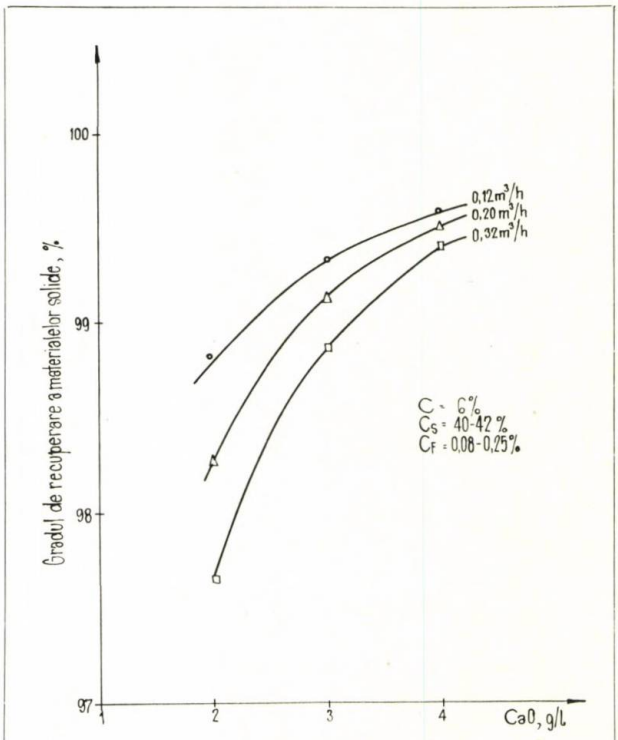


Fig. 3. Variația gradului de recuperare a materialelor solide din nămol cu doza de CaO (nămol tip A).

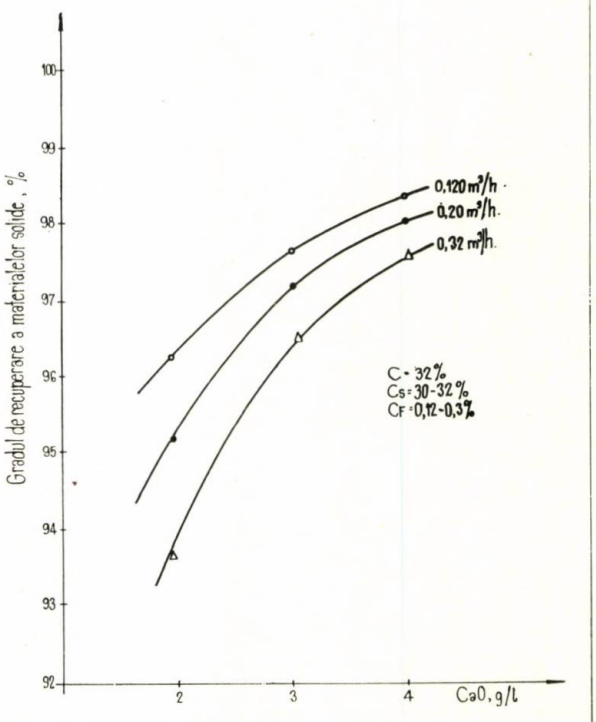


Fig. 4. Variația gradului de recuperare a materialelor solide din nămol cu doza de CaO (nămol tip B)

În figurile 3 și 4 se prezintă variația gradului de recuperare a materialelor solide din nămol în funcție de doza de var cu care s-a tratat nămolul. Recuperările obținute în aceste cazuri sînt foarte ridicate mergînd pînă la peste 99% în cazul nămolului de tipul A. Se

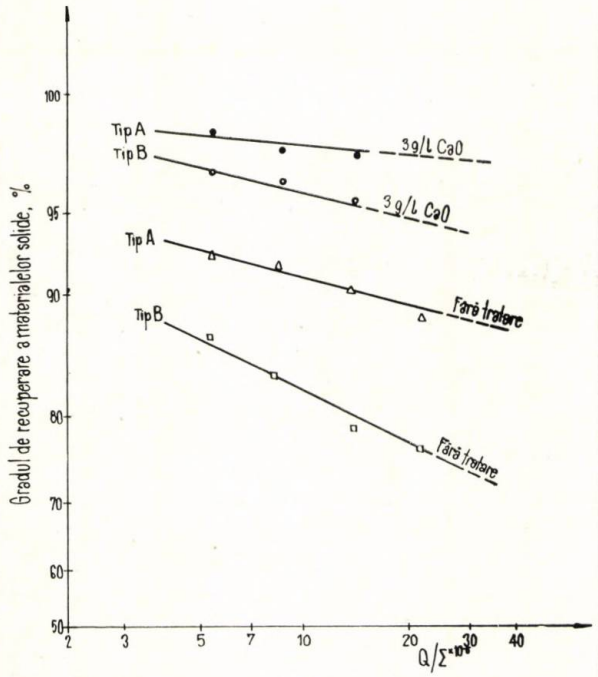


Fig. 5. Diagrama de recuperare şi capacitate pentru nămolurile rezultate de la tratarea apelor reziduale din rafinării.

poate observa că, pentru a se obţine recuperări egale, dozele de var cu care trebuie tratat nămolul de tip B se dublează. În urma tratării cu var, concentraţia materialelor solide în turtă creşte cu 2—3%.

Performanţele obţinute pe centrifuga cu melc de capacitate mică, pe care s-au făcut determinările experimentale, pot fi extrapolate direct pentru o centrifugă de capacitate mai mare, folosind parametrul de corelare Q/Σ. Dacă se reprezintă într-o diagramă logaritmică, pe ordonată, gradul de recuperare a materialelor solide din nămol, iar pe abscisă, raportul Q/Σ pentru mai multe valori ale debitului de alimentare, variaţia este liniară în limitele erorilor experimentale şi poate fi stabilită din cîteva determinări. O astfel de diagramă (fig. 5) poate fi utilizată pentru ridicarea la scară a performanţelor obţinute pe o centrifugă de capacitate mică la una de capacitate mai mare, prin înmulţirea raportului Q/Σ, la recuperarea respectivă, cu valoarea corespunzătoare centrifugei luată în discuţie. Se obţine debitul la care ar trebui să funcţioneze noua centrifugă, pentru a realiza acelaşi grad de recuperare pe sistemul particular testat. Factorul de capacitate al centrifugei cu care s-au efectuat experimentările are valoarea de $6{,}3 \cdot 10^5$ cm^2.

Concluzii

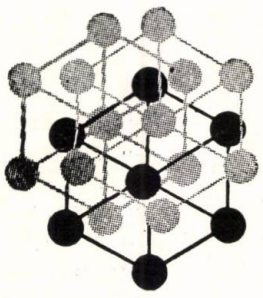
Datele experimentale obţinute în urma încercărilor de deshidratare prin centrifugare a unor nămoluri provenite de la tratarea apelor reziduale din rafinării au evidenţiat faptul că utilizarea centrifugelor cu melc poate să reprezinte o soluţie optimă, mai ales atunci cînd nămolurile se tratează cu agenţi chimici de condiţionare.

S-a constatat că prezenţa materialului biologic în nămol duce la o scădere a performanţelor realizate prin centrifugare şi la creşterea cantităţii de coagulant necesară obţinerii unui lichid limpede şi a unei turte compacte, care să poată fi antrenată continuu de melcul transportor.

Rezultatele experimentale se dovedesc utile la estimarea performanţelor unor centrifuge de capacitate mai mare, în diferite condiţii de operare, pentru sistemul particular testat.

Bibliografie

1. Ambler, M. şi Keith, F. W. Technique of organic chemistry ediţia 2, III, Interscience Publieshers, New York, 1956.
2. Keith, F. W. şi Moll, R. T., Chemical engineering progress **67**, nr. 9, 1971, p. 55.
3. Albertson, O. E. şi Vaughn, D. R., Chemical engineering progress, **67**, nr. 9, 1971, p. 49.
4. O'Donnell, C. şi Keith, F. W., Journal of Water Pollution Control Federation", **44**, nr. 11, 1972, p. 2 162.
5. Bovijn, L., Journées de l'eau, nr. 11, 1970, p. 18.
6. Moyers, Jr. C. G. Chemical Engineering, iun. 1966, p. 182.
7. Renter, J. Wasser, Luft und Betrieb, **13**, nr. 8, 1969, p. 296.
8. White, F. W., Chemical Engineering Progress, **65**, nr. 6, 1969, p. 74.
9. Bratu, E., Operaţii şi utilaje în industria chimică", ediţia 2, **I**, Ed. tehnică, Bucureşti, 1969.



N. Moşescu, G. Kalmuţchi şi R. Popescu

Contribuţii la determinarea structurii unor hidrocarburi aromatice din uleiuri prin spectrele de absorbţie în U.V.

Cunoaşterea structurii hidrocarburilor aromatice din produsele petroliere, constituie un instrument de lucru, pentru soluţionarea unor probleme legate de asimilarea unor produse, elaborarea unor procese de prelucrare a ţiţeiului şi altele.

Pentru cercetarea structurii hidrocarburilor aromatice se aplică un număr mare de metode şi tehnici analitice, ca: spectrofotometria în I.R., spectrometria de masă, cromatografia, spectroscopia Raman, spectrometria de rezonanţă magnetică nucleară etc.

Alături de aceste tehnici la soluţionarea problemei legate de cunoaşterea compoziţiei şi structurii hidrocarburilor aromatice din produsele petroliere un aport substanţial îl aduce spectrofotometria în U.V.

Tehnica spectrelor în U.V., se aplică la caracterizarea hidrocarburilor aromatice din produsele petroliere, fie ca atare [1—4] pentru determinarea aromaticelor mono-, bi-, şi triciclice, sau în combinaţie, cu cromatografia de eluţie [5—9].

Prin cromatografia de eluţie se efectuează separarea hidrocarburilor aromatice mono-, bi- şi triciclice, iar spectrofotometria de absorbţie în U.V. permite atribuirea structurii acestor fracţiuni caracterizîndu-le ca hidrocarburi aromatice, sau hidrocarburi mixte nafteno-aromatice. De altfel, aşa cum se precizează şi este cunoscut din literatură, în aceste fracţiuni se găsesc hidrocarburi mixte nafteno-aromatice, iar structurile care se atribuie reprezintă molecule medii preponderente în fracţiunile respective.

În ceea ce priveşte utilizarea acestei tehnici la cunoaşterea compoziţiei şi structurii ea este menţionată în literatură [10] numai ca metodă complementară pentru alte metode, ca spectrometria în I.R., cromatografia, spectrometria de masă şi altele.

În prezenta lucrare s-a urmărit corelarea particularităţilor spectrelor în U.V. (200—350 nm), ale coeficienţilor de absorbţie, ale benzilor de absorbţie, ale efectelor bato-şi hipsocromice — cu structura moleculară a unor hidrocarburi aromatice mono, bi- şi triciclice separate pe cale cromatografică dintr-un ulei mediu.

În prima parte se vor prezenta benzile de absorbţie şi coeficienţii caracteristici pentru hidrocarburile aromatice mono, bi-şi triciclice, sistematizate în tabela 1.

În ceea ce priveşte apariţia benzilor datorate excitării locale a unor grupe cromofore nu se prezintă datele generale, acestea fiind tratate pe larg în diverse lucrări [11, 12], dar se vor particulariza concret la situaţiile prezentate în acest studiu.

Tabela 1

BENZILE DE ABSORBŢIE ŞI COEFICIENŢII DE ABSORBŢIE PENTRU HIDROCARBURILE PURE

Nr. crt.	Hidrocarburi aromatice					
	monociclice		biciclice		triciclice	
	nm	$K/g^{-1}cm^{+2}$	nm	$K/g^{-1}cm^{+2}$	nm	$K/g^{-1}cm^{+2}$
1	256	30 — 100	312	100	379	1 000
2	203	100 — 1 000	289	1 000	256	20 000
3	184	10 000	220	10 000—20 000	221	1 500

Rezultate şi discuţii

Aplicînd datele de mai sus în cazul unor hidrocarburi aromatice separate dintr-un ulei mediu, s-au obţinut benzile de absorbţie caracteristice hidrocarburilor aromatice mono-, bi şi triciclice prezentate în figura 1.

În tabela 2 se prezintă coeficienţii de absorbţie pentru aceste hidrocarburi, separate dintr-un ulei mediu.

Din valorile coeficienţilor pentru aceste fracţiuni rezultă că ele conţin hidrocarburi cu catene laterale, legate la nuclee mono-, bi- sau trisubstituite.

Cu ajutorul benzilor de absorbţie obţinute, a coeficienţilor de absorbţie şi a efectelor puse în evidenţă, se vor stabili structurile moleculare de bază în aceste fracţiuni.

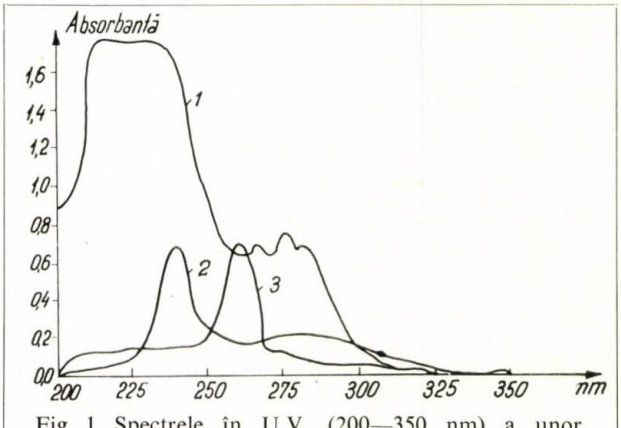


Fig. 1. Spectrele în U.V. (200—350 nm) a unor fracţiuni aromatice separate pe cale cromatografică dintr-un ulei mediu:
1 — monociclice; 2 — biciclice; 3 — triciclice.

Tabela 2

COEFICIENȚI DE ABSORBȚIE PENTRU HIDROCARBURILE AROMATICE SEPARATE DINTR-UN ULEI MEDIU

Nr. crt.	Hidrocarburi aromatice	K /g^{-1} cm^{+2}/		
		λ=220—230 nm	λ=250—260 nm	λ=260—290 nm
1	Monociclice	2 000	1 250	25
2	Biciclice			170
3	Triciclice			

Fracțiunea de hidrocarburi aromatice monociclice

În tabela 3 se prezintă structurile posibile sau cromoforii care dau benzi asemănătoare cu cele obținute la fracțiunile separate din ulei.

Acestea sînt toate structurile posibile — din cele cunoscute și tabelate în cataloagele de spectre — care dau benzi asemănătoare cu cele identificate pentru hidrocarburile aromatice monociclice separate din uleiul mediu.

Pe baza coeficienților de adsorbție, a efectelor care se produc datorită prezenței cromoforilor și a benzilor datorate excitării locale (266, 274 și 279 nm), s-au ales drept structură moleculară de bază pentru hidrocarburile aromatice monociclice, separate dintr-un ulei mediu, următoarele:

cu formula:
C_nH_{2n-8}
C_nH_{2n-10}
C_nH_{2n-14}

Structurile moleculare de bază pentru hidrocarburile aromatice „monociclice" reprezintă fie benzenul și alchilbenzenii fie hidrocarburi mixte nafteno-aromatice în care în afara ciclului benzenic există și un ciclu naftenic. Astfel hidrocarburile aromatice „monociclice" separate cromatografic dintr-un ulei mediu prezintă structuri mixte.

Tabela 3

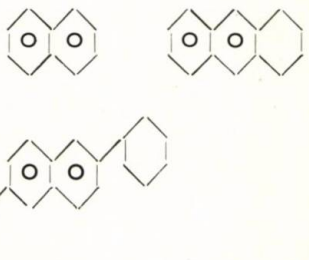
STRUCTURI CARE DAU BENZI ASEMĂNĂTOARE CU CELE OBȚINUTE LA FRACȚIUNILE SEPARATE DIN ULEI

Nr. crt.	Banda 266 nm	Banda 274 nm	Banda 279 nm
1.	Alchilbenzeni monosubstituiți C_nH_{2n-6}	Alchilbenzeni disubstituiți C_nH_{2n-6}	Alchilbenzeni trisubstituiți C_nH_{2n-6}
2.	Cicloalchilbenzeni mono-, tri- și tetrasubstituiți C_nH_{2n-8}	Cicloalchilbenzeni disubstituiți C_nH_{2n-10}	Cicloalchilbenzeni mono-, bi,- tri- și tetrasubstituiți C_nH_{2n-8} C_nH_{2n-14}
3.	Hidrocarburi condensate de tipul indanului mono- și bi-substituite C_nH_{2n-8}	Hidrocarburi condensate de tipul indanului mono- și bi- substituite. C_nH_{2n-8}	Hidrocarburi condensate de tipul indanului mono- și bi-substituite. C_nH_{2n-10}
4.	Hidrocarburi condensate de tipul tetralinei monosubstituite. C_nH_{2n-8}	Hidrocarburi condensate de tipul tetralinei monosubstituite C_nH_{2n-8}	Hidrocarburi condensate de tipul tetralinei monosubstituite. C_nH_{2n-8} Difenilalcani C_nH_{2n-14}

Fracțiunea de hidrocarburi aromatice biciclice

Ca și în cazul precedent s-au ales toate structurile care pot da benzi asemănătoare cu cele obținute la fracțiunile de hidrocarburi aromatice biciclice separate din ulei, fiind vorba de derivații naftalinei sau a unor hidrocarburi nafteno-aromatice.

Procedînd ca în cazul hidrocarburilor aromatice monociclice se obțin structurile moleculare de bază pentru fracțiunile de hidrocarburi aromatice biciclice, separate din ulei, de tipurile:



cu formulele:
C_nH_{2n-12}
C_nH_{2n-14}
C_nH_{2n-16}

Tabela 4

STRUCTURI CARE PREZINTĂ BENZI ASEMĂNĂTOARE CU CELE OBȚINUTE LA FRACȚIUNILE DE HIDROCARBURI AROMATICE BICICLICE, SEPARATE DIN ULEI

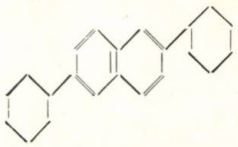
Nr. crt.	Banda de la 285 nm.	Banda de la 325 nm.
1	Hidrocarburi aromatice naftalenice mono,- bi- și trisubstituite. C_nH_{2n-12}	Hidrocarburi aromatice naftalenice mono-, bi-, și trisubstituite. C_nH_{2n-14} de tipul: 
2	Hidrocarburi condensate de tipul aromatonaftenice C_nH_{2n-16}	Hidrocarburi condensate de tipul aromatonaftenice C_nH_{2n-16}

Tabela 5

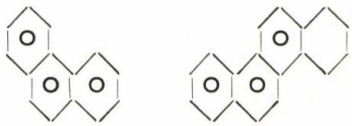
STRUCTURI CARE PREZINTĂ O BANDĂ ASEMĂNĂTOARE CU CEA OBȚINUTĂ LA FRACȚIUNILE DE HIDROCARBURI AROMATICE TRICICLICE SEPARATE DIN ULEI

Nr. crt.	Banda de la 260 nm.
1	Hidrocarburi aromatice fenantrenice, mono-bi- și trisubstituite. C_nH_{2n-18}
2	Hidrocarburi condensate de tipul celor aromatonaftenice C_nH_{2n-20}

Fracțiunea de hidrocarburi aromatice triciclice

Pentru aceste hidrocarburi s-a folosit numai banda de la 256 nm. În tabela 5 se prezintă structurile care prezintă benzi asemănătoare cu cele obținute la fracțiunile de hidrocarburi aromatice triciclice, separate din ulei.

În acest caz acestea reprezintă și cele două structuri moleculare de bază pentru fracțiunile de hidrocarburi aromatice triciclice separate din ulei, fiind vorba de derivații fenantrenului sau a unor hidrocarburi nafteno-aromatice.



cu formulele:
C_nH_{2n-18}
C_nH_{2n-20}

Spectrele au fost obținute cu ajutorul unui spectrofotometru SP-800 D Unicam, lucrîndu-se cu cuve de cuarț, cu grosimea stratului de 1 cm, folosind drept solvent de compensație *n*-heptanul. Concentrațiile de înregistrare au fost de 10^{-2}—10^{-4} g/100 ml *n*-heptan spectral.

Concluzii

În prezenta lucrare s-au studiat posibilități de a caracteriza structurile hidrocarburilor aromatice din uleiuri medii prin utilizarea combinată a cromatografiei de eluție și a spectrometriei de absorbție în U.V. (200—345 nm) pe baza benzilor de absorbție caracteristice, a efectelor datorate grupelor cromofore și a coeficienților de absorbție.

S-au propus structuri moleculare pentru hidrocarburi aromatice mono-, bi- și triciclice din fracțiuni de ulei separate cromatografic. Aceste structuri se referă la hidrocarburi nafteno aromatice cu formula generală C_nH_{2n-Z} unde $Z = 8,10,14$ pentru monociclice, $Z = 12, 14, 16$ pentru biciclice și $Z = 18, 20$ pentru triciclice.

Bibliografie

1. Siryuk, A. G., Zimina, K. I., Him. i Tehn. Topliv i Masel, nr. 2, 1963, p. 52.
2. * * * Ibidem „Him. i Tehn. Topliv i Masel" **5**, 1962, p. 23.
3. Munteanu, I., Moșescu, N., Popescu, R., Stejaru, D., Chimia Analitică **3**, 1971, p. 172.
4. Munteanu, I., Moșescu, N., Chimia Analitică **4**, 1971, p. 237.
5. Joergen, L. Arne B. J. Chromatog, 20 nr. 1 1965, p. 168.
6. Snyder, L. R., „Analyt. Chem". **37**, nr. 6, 1965, p. 713.
7. Snyder, L. R., Roth, W. F. „Analyt. Chem." **36**, nr. 1 1964, p. 128.
8. Stejaru, D., Popescu, R., Moșescu, N., „Revista de Chimie", **12**, 1969, p. 765.
9. Teodorescu, V., Moșescu, N., Georgescu, S. Petrol și Gaze, **20**, nr. 11, 1969, p. 818.
10. Zimina, K. I., „The 8 World Petr. Congr. Panel Disc. **20**, p. 1—25.
11. Jaffe, H. H., Orchim, M. Theory of UV spectroscopy John Willey 1964.
12. Rao, C. N. R., UV & visible spectroscopy, Butherworths, 1961.

▲ ▲ ▲

NOTĂ

La articolul „Cercetarea procesului de descompunere a clorurii de amoniu cu var, obținut prin descompurerea carbonatului de calciu precipitat" din nr. 8/1974, din colectivul de autori a fost omis I. NIȚU.

Gh. Balica şi H. Pârvănescu

CONTRIBUŢII LA DOZAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A ACIDULUI *p*-AMINOBENZOIC (VITAMINA H')

Acidul *p*-aminobenzoic sau vitamina H' este un medicament cu un domeniu larg de întrebuinţare (terapia riketsiozelor, dermatologie, intoxicaţiile cu compuşi ai arsenicului etc.).

De asemenea acidul *p*-aminobenzoic constituie materia primă pentru sinteza anestezinei (*p*-aminobenzoatul de etil) şi a novocainei (*p*-aminobenzoatul de dietilaminoetil) [1].

Acidul *p*-aminobenzoic se prezintă sub formă de pulbere cristalină albă sau gălbuie, fără miros, cu gust acru şi amar. Este uşor solubil în apă, în acizi minerali şi în soluţii de hidroxizi şi carbonaţi alcalini.

Pentru dozarea acestui produs, literatura de specialitate indică metode chimice [2—5] şi metode fizico-chimice [6—8].

Dintre aceste metode şi-au găsit o mare utilizare metodele fizico-chimice.

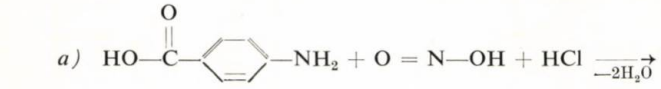
Multe dintre metodele fizico-chimice au la bază formarea unor azocoloranţi, prin cuplarea sării de diazoniu a acidului *p*-aminobenzoic cu β-naftol, timol [6] etc.

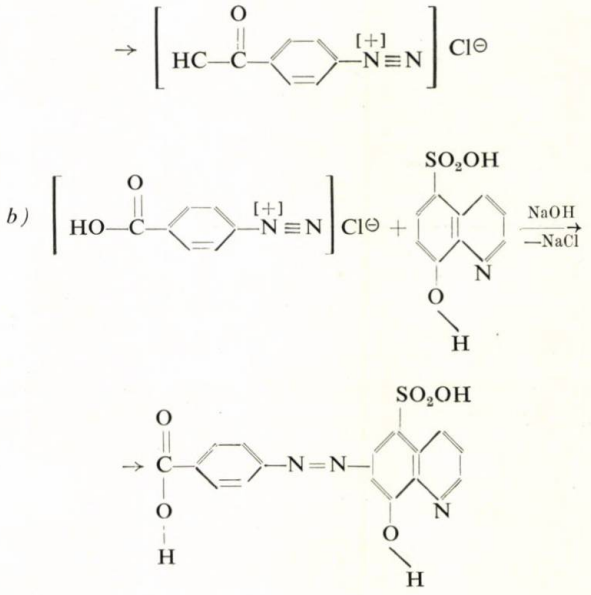
De asemenea acidul *p*-aminobenzoic se dozează spectrofotometric prin cuplarea sării de diazoniu cu diclorhidratul de N(1-naftil)-etilendiamină (reactiv Bratton-Marshall) [8]. Recent un colectiv de cercetători români (N. Teodorescu şi colab.) [9] au utilizat clorhidratul clorurii de N-piridil-piridiniu, cu formare de aldehidă glutaconică. Aldehida glutaconică reacţionează cu acidul *p*-aminobenzoic rezultînd o aldimină colorată (bază Schiff) de culoare galbenă-portocalie care se citeşte la spectrofotometru.

Avînd în vedere unele cercetări, cu privire la identificarea novocainei, a anestezinei şi a acidului *p*-aminobenzoic, [10] a sulfatiazolului [11] şi PAH-ului [12], cu un nou reactiv, acidul 8-hidroxichinolin 5-sulfonic, după prealabilă separare prin cromatografie pe hîrtie, autorii şi-au orientat cercetările şi pentru dozarea spectrofotometrică a PAB-ului.

Principiul metodei

Acidul *p*-aminobenzoic se diazotează iar sarea de diazoniu obţinută se cuplează în mediu alcalin cu acidul 8-hidroxichinolin 5-sulfonic cu formare de azocoloranţi ai oxinei sulfonate, de culoare roşu aprins ceea ce face posibilă dozarea spectrofotometrică a acestuia. Reacţiile care au loc în acest caz sînt următoarele:





Reactivi necesari

1. Acid clorhidric, 5%
2. $NaNO_2$ 0,5% soluţie proaspăt preparată
3. Acid 8-hidroxichinolin 5-sulfonic soluţie 0,5% în NaOH 5%.

Modul de lucru

Se prepară soluţii apoase de PAB de concentraţii diferite (50—100 micrograme/ml). Într-un balon cotat de 25 ml se pipetează 0,5 ml de soluţie de PAB, 1 ml de HCl 5% picătură cu picătură 1 ml de soluţie de azotit de sodiu 0,5%. Se pune dopul, se agită şi se lasă 3 min la temperatura camerei. După aceea se adaugă picătură cu picătură 1 ml de soluţie alcalină de acid 8-hidroxichinolin 5-sulfonic. După 10 min de repaus la temperatura camerei se aduce cu apă distilată la semn. Se omogenizează bine.

S-a studiat variaţia extincţiei în funcţie de timp cu spectrofotometrul „Spekol" Zeiss Jena, la 530 nm (cuva = 1 cm) (fig. 1).

Aşa cum rezultă din figură, valoarea extincţiei a rămas constantă după 5 min. În mod asemănător s-a studiat variaţia extincţiei în funcţie de lungimea de undă între 350 nm şi 850 nm (fig. 2).

Aşa cum reiese din grafic, extincţia prezintă o valoare maximă la 500—530 nm.

S-a verificat variaţia extincţiei în funcţie de concentraţie, şi s-a întocmit curba etalon reprezentată în

figura 3. Se constată că legea Lambert-Beer are domeniul de aplicabilitate în limitele 80—200 micrograme.

Pe o soluţie standard de acid *p*-aminobenzoic, s-au efectuat un număr de cîteva dozări spectrofotometrice.

Rezultatele sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	PAB g luate în lucru	PAB g găsit	± delta S g
1	0,00016	0,00018	+0,00002
2	0,00016	0,00017	0,00001
3	0,00016	0,00018	0,00002
4	0,00016	0,00017	0,00001
5	0,00016	0,00017	0,00001

DATE STATISTICE

$N = 5$; $\bar{X} = 174 \cdot 10^{-6}$; $S = 5{,}47 \cdot 10^{-6}$; $Sm = 2{,}44 \cdot 10^{-6}$
$t = 8{,}61$ ($P = 99{,}9\%$) t găsit = 5,71
rezultat 0,000174 ± 0,000014

Calcul

$$\mu \text{ g PAB} = \frac{16}{3}(100E - 7)$$

E = extincţia

Concluzii

1. S-a stabilit o nouă metodă pentru dozarea spectrofotometrică a acidului *p*-aminobenzoic pe baza reacţiei de diazotare şi cuplarea sării de diazoniu cu acidul 8-hidroxichinolin 5-sulfonic în soluţie alcalină cu formare de azocoloranţi.

2. Tehnica determinării este simplă, iar sensibilitatea reacţiei permite dozarea unor cantităţi mici de PAB.

3. Datele statistice indică exactitatea metodei.

4. Prepararea reactivului (acid 8-hidroxichinolin 5-sulfonic) este relativ simplă. Se obţine prin sulfonarea oxinei.

5. Acidul 8-hidroxichinolin 5-sulfonic prezintă avantajul de a fi un reactiv foarte stabil în timp.

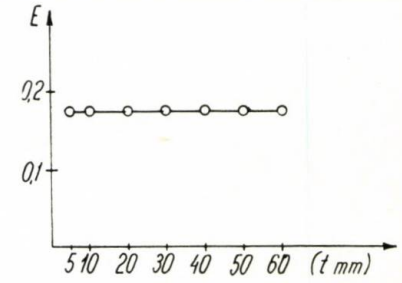


Fig. 1. Variaţia extincţiei în funcţie de timp.

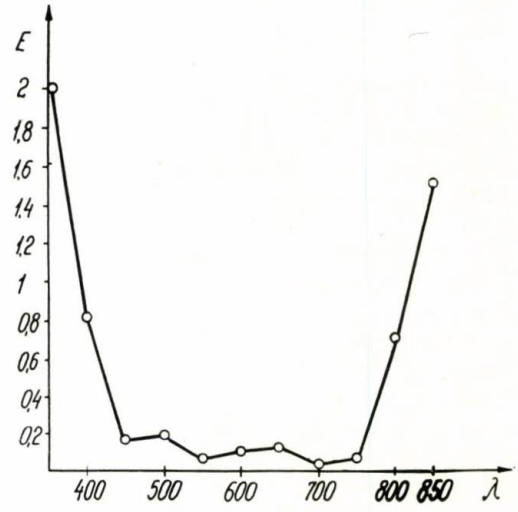


Fig. 2. Variaţia extincţiei în funcţie de lungimea de undă

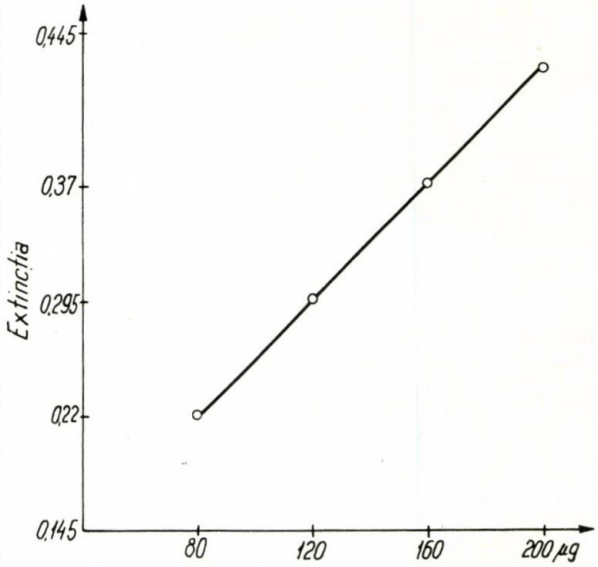


Fig. 3. Variaţia extincţiei în funcţie de concentraţie.

Bibliografie

1. Ciorănescu, E., Medicamente de sinteză, Ed. II. Ed. tehnică, Bucureşti, 1966, p. 148.
2. * * * Farmacopaea Română. Ed. VIII-a. Ed. medicală, Bucureşti, 1965, p. 40.
3. Bauer, H., Moll, H., Die Organische Analyse, a 4-a ediţie, Leipzig, 1960, p. 356.
4. Albert, F., Bărbulescu, N., Holszky, C., Greff, C., Analiza chimică organică, Ed. II. Ed. tehnică, Bucureşti, 1970, p. 371.
5. Wojahn, H., Pharmaz. **84**, 1943, p. 253.
6. Zollner, E. şi Vastagh, G., Pharmaz. **96**, 1957, p. 199.
7. Albert, F. şi colab. Analiza chimică organică, Ed. II, Ed. tehnică, Bucureşti, 1970, p. 371.
8. Voicu, A., Popa, I., Borş, G., Farmacia nr. 9, septembrie, 1970, p. 539.
9. Teodorescu, N., Tudor, E., Rev. Chim, **21**, nr. 10, 1970, p. 645.
10. Balica, G., Stefan, Il., Rev. Chim., **24**, nr. 5, 1973, p. 390.
11. Balica, G. şi Vărzaru, A. Rev. Chim., **25**, nr. 2, 1974, p. 249.
12. Balica, G. şi Vlădoiu, Il., Contribuţii la identificarea prin cromatografia pe hîrtie a PAH-ului (sub tipar).
13. Liteanu, C., Chimia analitică cantitativă — Volumetria, Ed. VI, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1973, p. 23.

* * *

C. Luca, Gh. Semenescu şi C. Nedea

SENZORI ELECTROCHIMICI

I. Electrozi cu membrană lichidă pentru dozarea anionilor *p*-toluen sulfonat, NO_3^-, I^- şi ClO_4^-

În ultimii ani, literatura de specialitate semnalează numeroase studii destinate realizării de electrozi cu membrană solidă sau lichidă, indicatori ai unor ioni (cationi şi anioni). În diferite laboratoare din lume se fac eforturi pentru a realiza astfel de electrozi specifici pentru un ion, sau selectivi pentru un număr redus de ioni.

În lucrarea lui R. Darst [4] sînt prezentate realizările mai importante în domeniul electrozilor cu membrană.

O serie de articole bibliografice au adunat de asemenea cunoştinţele despre teoria şi aspectele practice cu privire la aceşti electrozi [1—3, 5—8, 11, 12] care îşi găsesc rapid o gamă impresionantă de aplicaţii în domenii vitale ale activităţii sociale, ca: industrie, poluarea mediului, controlul calităţii apelor, activitatea de cercetare etc.

Dat fiind interesul manifestat faţă de acest tip de senzori electrochimici, lucrarea de faţă studiază posibilitatea realizării unor senzori cu membrane lichide, indicatori ai anionilor: *p*-toluensulfonat, I^-, NO_3 şi ClO_4. De asemenea lucrarea de faţă constituie începutul unei serii de articole care să prezinte noi realizări în domeniul senzorilor electrochimici, precum şi unele îmbunătăţiri privind clasificarea şi funcţionarea lor, ca o consecinţă directă a rezultatelor experimentale.

Principiul de funcţionare a electrozilor cu membrană lichidă

Pentru explicarea principiului de funcţionare a electrozilor cu membrană lichidă, se consideră la ora actuală, aproape unanim, următorul sistem electrochimic:

Soluţie apoasă a ionului *i* (concentraţie variabilă)	MEMBRANA Soluţie într-un solvent nemiscibil, a ionului *i*	Soluţie apoasă a ionului *i* (concentraţie fixă)	Electrod intern de referinţă
Faza 1	Faza 2	Faza 3	

Dacă fazele 1 şi 2 sînt în echilibru electrochimic, potenţialele electrochimice ale ionului *i* în cele două faze sînt egale:

$$\bar{\mu}_{i(1)} = \bar{\mu}_{i(2)} \qquad (1)$$

Potenţialul electrochimic al unui constituent *i* într-o fază α, poate fi scris sub forma:

$$\bar{\mu}_{i(\alpha)} = \mu_{i(\alpha)} + z_i F \varphi_{(\alpha)} \qquad (2)$$

în care $\mu_{i(\alpha)}$ este potenţialul chimic al componentului *i* în faza considerată (α), $\varphi_{(\alpha)}$ este potenţialul electric interior al fazei, iar $z_i F$ reprezintă sarcina reacţională [8].

Potenţialul chimic al componentului *i* din faza 1 (soluţie apoasă) este dependent de activitatea acestuia, $a_{i(1)}$:

$$\mu_{i(1)} = \mu^o_{i(1)} + RT \ln a_{i(1)} \qquad (3)$$

în care $\mu^o_{i(1)}$ reprezintă potenţialul chimic standard al componentului *i* în faza considerată.

Din relaţiile (1), (2) şi (3) rezultă:

$$\mu_{i(2)} + z_i F \varphi_{(2)} = \mu^o_{i(1)} + RT \ln a_{i(1)} + z_i F \varphi_{(1)} \qquad (4)$$

Dacă $\mu_{i(2)}$ este independent de activitatea speciei *i* în faza (1), condiţie realizată, în cazul în care constanta de repartiţie a speciei *i* între fazele 1 şi 2 este foarte mare, se poate scrie:

$$\varphi_{(2)} - \varphi_{(1)} = \frac{\mu^o_{i(1)} - \mu_{i(2)}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_{i(1)} \qquad (5)$$

sau:

$$\varphi_{(2)} - \varphi_{(1)} = \varepsilon^{o'} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_{i(1)} \qquad (6)$$

Diferenţa potenţialelor interne ale fazelor 1 şi 2 este redată deci de o ecuaţie de tip Nernst. Deoarece însă, este imposibil să se măsoare, în valoare absolută, diferenţa de potenţial între două faze lichide, pentru a măsura variaţia $\varphi_{(2)} - \varphi_{(1)}$, cînd activitatea $a_{i(1)}$ variază, se va apela la lanţul electrochimic al sistemului complex (I).

În acest sistem, faza 2 care este o soluţie a speciei *i* într-un solvent nemiscibil cu apa, plasată între două faze apoase, joacă rol de membrană. Activităţile speciei *i* în fazele 2 şi 3 sînt fixe şi în consecinţă, diferenţa $\varphi_{(2)} - \varphi_{(3)}$ (care se exprimă printr-o ecuaţie de tip (6)) este constantă.

Electrodul intern de referinţă este un electrod specific ionului *i* sau un electrod de referinţă cu joncţiune, de exemplu un electrod de calomel saturat.

Potențialul electrodului intern este deci constant în oricare din cele două situații și este dat de diferența $\varphi_{ref} - \varphi_{(3)}$. Diferența de potențial între fazele terminale ale lanțului electrochimic (I) poate fi scrisă:

$$\varphi_{(ref)} - \varphi_{(1)} = \varepsilon = (\varphi_{(ref)} - \varphi_{(3)}) + (\varphi_{(3)} - \varphi_{(2)}) + (\varphi_{(2)} - \varphi_{(1)})$$

sau:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{z_i F} \ln a_{i(1)} \qquad (7)$$

în care:

$$\varepsilon^\circ = \varepsilon^{o'} + (\varphi_{(ref)} - \varphi_{(3)}) + (\varphi_{(3)} - \varphi_{(2)})$$

ε^o este independent de $a_{i(1)}$ și depinde numai de natura soluției 3 și de electrodul intern de referință. De foarte multe ori, există o diferență între structura fizică și chimică a membranei pe cele două suprafețe ale sale, ceea ce face ca potențialul chimic $\mu_{i(2)}$ să aibă valori diferite pe cele două suprafețe. Acest fapt se transpune într-o *tensiune de asimetrie* a membranei care trebuie adăugată la ε^o. De multe ori, tensiunea de asimetrie a membranei este mică și poate fi neglijată.

Selectivitatea electrozilor cu membrană

Pentru ca potențialul electrozilor cu membrană să respecte relația de tip Nernst [7] și deci să fie utilizabil pentru determinarea activității unui ion *i*, trebuie ca electrodul să îndeplinească înainte de toate următoarele două condiții:

— faza 2 din sistemul electrochimic (I), (membrană) să fie conductoare, pentru ca să se poată defini un potențial electric interior al acesteia $\varphi_{(2)}$;

— potențialul chimic al ionilor *i* în faza 2 să fie independent de activitatea acestui ion în soluția de analizat (faza 1). Această ultimă condiție se realizează dacă ionul *i* nu este transferat din faza (1) în faza (2), cînd membrana vine în contact cu soluția de analizat. Numai în acest caz ε^0 rămîne neschimbat de la o măsurătoare la alta.

Aceste două condiții asigură funcționarea electrodului cu membrană indicator al ionului *i*, dar nu asigură specificitatea electrodului. Electrodul cu membrană va fi specific pentru ionul *i* dacă prezența altor ioni în soluție nu influențează potențialul de membrană.

Dacă membrana specifică pentru ionul *i* este în contact cu o soluție care conține pe lîngă ionul *i* și un alt ion *j*, de același semn, este probabil principial să se producă echilibrul de schimb

$$i_{(2)} + j_{(1)} \rightleftarrows i_{(1)} + j_{(2)} \qquad (8)$$

Acest echilibru se stabilește în momentul în care potențialele electrochimice ale ionilor *i* și *j* în cele două faze 1 și 2 devin egale.

Analog relației (4) se poate scrie acum:

$$\mu^o_{i(2)} + RT \ln a_{i(2)} + z_i F\varphi_{(2)} = \mu^o_{i(1)} + RT \ln a_{i(1)} + z_i F\varphi_{(1)} \qquad (9)$$

și

$$\mu^o_{j(2)} + RT \ln a_{j(2)} + z_j F\varphi_{(2)} = \mu^o_{j(1)} + RT \ln a_{j(1)} + z_j F\varphi_1 \qquad (10)$$

Din (9) și (10) rezultă:

$$\left[\frac{a_{i(1)}}{a_{i(2)}}\right]^{z_i}\left[\frac{a_{j(2)}}{a_{j(1)}}\right]^{z_j} = exp\left[\frac{z_i A^o_j - z_j A^o_i}{RT}\right] = K_{i/j} \qquad (11)$$

în care A^o_i și A^o_j reprezintă afinitățile chimice standard de transfer ale ionilor *i* și respectiv *j*, din faza (1) în faza (2), exprimate prin:

$$A^o_i = \mu^o_{i(1)} - \mu^o_{i(2)} \text{ și } A^o_j = \mu^o_{j(1)} - \mu^o_{j(2)} \qquad (12)$$

Pe de altă parte, din ecuația (9) și ținînd seama de ecuația (12) se poate deduce ecuația generală:

$$\varphi_{(2)} - \varphi_{(1)} = \frac{A^o_i}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_{i(1)}}{a_{i(2)}} \qquad (13)$$

față de care ecuația (5) devine un caz particular.

Dacă se notează cu $a_{i(1)}$ și $a_{i(2)}$ activitatea ionului *i* în cele două faze în absența ionului *j*, iar cu $a'_{i(1)}$ și $a'_{i(2)}$, activitățile acestui ion în prezența lui *j* și se ține seama de faptul că reacția de schimb (8) modifică valorile activităților ionului *i*, se poate aprecia că:

$$\begin{aligned} a_{i(1)} &< a'_{i(1)} \\ a_{i(2)} &> a'_{i(2)} \end{aligned} \qquad (14)$$

Notînd cu ε' potențialul de membrană în prezența ionului *j*, rezultă că ε' va fi cu atît mai mare în comparație cu ε, cu cît transferul ionului *j* din soluție în membrană se face în mai mare măsură sau altfel spus, cu cît A^o_j este mai mare în raport cu A^o_i.

Din cele de mai sus rezultă condiția necesară selectivității unui electrod cu membrană indicator al ionului *i* și anume:

$$A^o_j \ll A^o_i \qquad (15)$$

Dacă membrana funcționează în așa fel încît condiția (15) nu este respectată, din (11) și (12) se poate deduce ecuația potențialului unui electrod cu membrană „specific" pentru ionul *i* dar care este influențat de un alt ion *j* prezent în soluția de analizat:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{z_i F} \ln (a_i + K_{i/j} a_j^{i/j}) \qquad (16)$$

Pentru cazul prezenței mai multor ioni care interferă, ecuația (16) ia forma generală:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{z_i F} \ln (a_i + \sum_n K_{i/n} a_n^{i/n}) \qquad (17)$$

în care constantele de tip $K_{i/n}$ definite de relația (11) reprezintă, din punct de vedere practic, o mărime care permite să se aprecieze în ce măsură ionii care interferă afectează potențialul de electrod. Constantele $K_{i/n}$ sînt denumite *constante de selectivitate*.

În cercetările noastre de laborator asupra electrozilor cu membrană lichidă, a fost adoptat un sistem de realizare practică în care faza 3 din lanțul I este suprimată.

În acest scop, soluția ionului *i* în solventul nemiscibil cu apa (faza 2) este fixată direct pe un *suport* poros alcătuit dintr-o bară de cărbune vegetal sau grafit.

Partea superioară a barei de cărbune este în contact cu un fir de oțel inoxidabil. Potențialul electric al fazei 2 este astfel preluat de suportul de cărbune și transmis apoi firului metalic de oțel.

Acest sistem de realizare practică a electrodului presupune prin urmare contactul direct al fazei orga-

nice (2) cu bara de cărbune vegetal, contactul firului de oţel inoxidabil cu bara de cărbune şi implicit cu faza organică 2.

În felul acesta este afectată atît uniformitatea structurală, cît şi omogenitatea internă a membranei. De aceea, observaţiile cu privire la comportarea acestor electrozi, (prezentate mai departe), caută să dea o justificare de realizare a lor în acest mod, încercînd o delimitare mai exactă a suportului membranei lichide.

Au fost realizaţi, în modul arătat mai sus, o serie de electrozi la care faza 2 este o soluţie în nitrobenzen a unei perechi de ioni de tipurile [9]:

1. R^+ X^-
2. R^- Y^+
3. R^+ R^-

în care R^+ şi R^- reprezintă un cation de dimensiuni mari (exemplu: cetil-dimetil-benzil-amoniu) respectiv un anion de dimensiuni mari (exemplu: dodecilsulfat [12], paratoluen sulfonat etc.), iar X^- şi Y^+ un anion (Cl^-, NO_3^- etc.) şi respectiv un cation (Na^+, K^+ NH_4^+) de dimensiuni mici.

În prezenta lucrare sînt luaţi în considerare numai o serie de electrozi de tipul R^+X^-.

Partea experimentală

Pe baza principiului de realizare a electrozilor cu membrană lichidă, descris mai sus, au fost realizaţi electrozi indicatori ai ionilor *p*-toluen-sulfonat, NO_3^-, J^- şi ClO_4^- în intervale de concentraţii cuprinse între 10^{-1} ion. g.l^{-1} şi 10^{-4} ion. g.l^{-1} pentru *p*-toluen sulfonat şi azotat şi 5.10^{-5} ion. g.l^{-1} pentru iodură şi perclorat.

Construcţia electrodului este arătată în figura 1. Corpul electrodului este confecţionat dintr-un tub de teflon *1* cu diametrul interior la partea inferioară de 6 mm. Soluţia internă, formată din azotat, paratoluen sulfonat, iodură sau perclorat de cetil-dimetil-benzil-amoniu în nitrobenzen *3* umectează bara de cărbune vegetal *2* care închide cilindrul de teflon la partea sa inferioară.

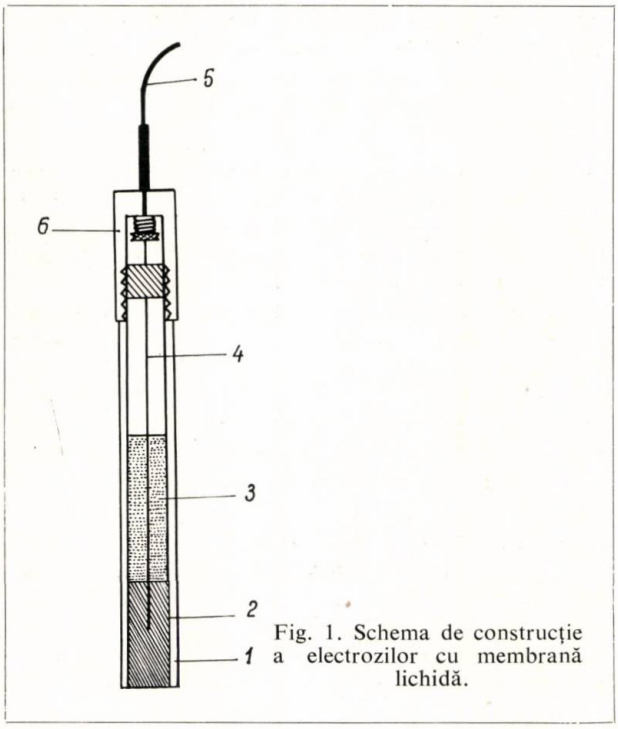


Fig. 1. Schema de construcţie a electrozilor cu membrană lichidă.

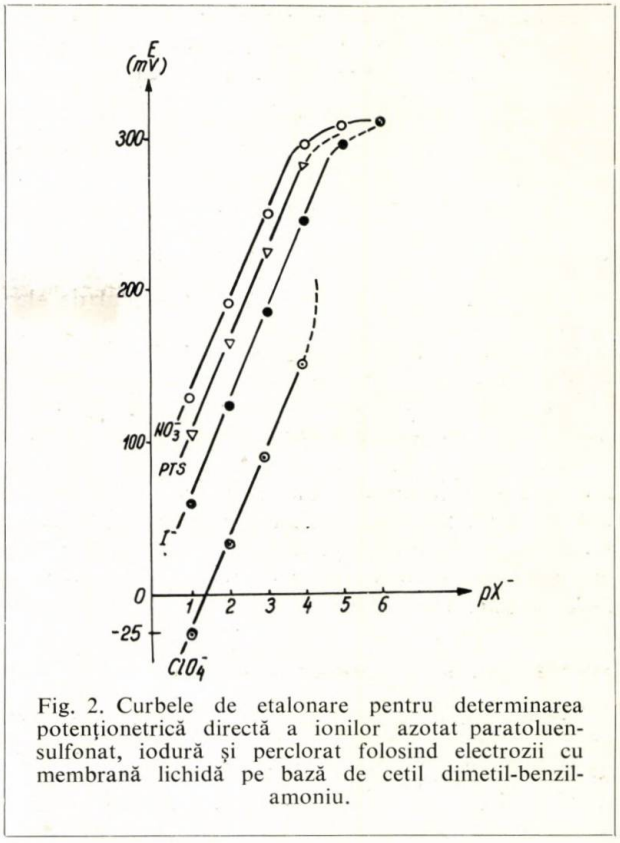


Fig. 2. Curbele de etalonare pentru determinarea potenţionetrică directă a ionilor azotat paratoluensulfonat, iodură şi perclorat folosind electrozii cu membrană lichidă pe bază de cetil dimetil-benzil-amoniu.

Bara de cărbune vegetal joacă deopotrivă rol de suport mecanic al fazei active permiţînd dispunerea fazei organice în masa sa, cît şi rol de suport electric, preluînd potenţialul electric al electrodului.

Firul de oţel inoxidabil *4* preia potenţialul electric al cărbunelui şi face contactul cu borna de legătură. La partea superioară tubul este etanşat cu un dop *6*, de teflon.

Substanţe necesare: Sărurile de paratoluensulfonat, azotat, iodură şi perclorat de cetil-dimetil-benzil-amoniu au fost preparate din clorură de cetil-dimetil-benzil-amoniu de puritate p.a. (Schuchardt, München), acid *p*-toluen sulfonic (B.D.H.) azotat de potasiu (*p. a*), perclorat de amoniu *p.a.* (Serva).

Pentru electrodul de *p*-toluensulfonat, precipitatul obţinut, a fost spălat îndelungat cu apă şi uscat la temperatura camerei.

Pentru umplerea electrozilor au fost preparate soluţii $10^{-3} \cdot mol \cdot l^{-1}$, în nitrobenzen, proaspăt purificat prin distilare.

Etalonarea electrozilor: Pentru verificarea răspunsului electrozilor la concentraţii diferite ale ionilor *p*-toluen sulfonat, J^-, NO_3^- şi ClO_4^- au fost măsurate potenţialele electrozilor în raport cu un electrod de calomel saturat, în soluţii apoase ale ionilor amintiţi.

Măsurătorile au fost efectuate cu ajutorul unui potenţiometru RADIOMETER tip pHM 4d cu o precizie de $\pm$ 0,5 mV.

Rezultatele obţinute sînt redate în figura 2 în care este reprezentată variaţia t.e.m. a celulei (realizată cu electrodul de membrană şi un electrod saturat de calomel) în funcţie de cologaritmul concentraţiei

ionilor *p*-toluen sulfonat, NO_3^-, J^- şi ClO_4^- din soluţie. Măsurătorile au fost efectuate în prezenţa unui electrolit suport, CH_3COONa 10^{-2} mol · l^{-1}.

Pe domeniile de concentraţie indicate, se observă răspunsul liniar al electrodului, conform relaţiei

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta_p [X^-]} = 0{,}059 \text{ V (la 25°C)} \qquad (18)$$

În domeniul de linearitate al răspunsului electrozilor prezentaţi schematic în figura 2, potenţialul de electrod se stabilizează după maximum 3′. Pentru soluţiile cele mai diluate, timpul de stabilizare este mai mare (poate atinge 10′).

Potenţialele măsurate sînt reproductibile cîteva zile cu condiţia păstrării electrodului în soluţia sa internă.

Se recomandă, de asemenea, ca, între măsurători, electrodul să fie păstrat în aceeaşi soluţie, iar înaintea măsurătorilor să fie spălat cu apă distilată şi şters cu hîrtia de filtru, fără însă a atinge suprafaţa electrodului. În cazul nerespectării acestor precauţii valorile absolute ale potenţialelor măsurate se schimbă în timp, fără însă a se modifica răspunsul nernstian al electrodului. În cazul unei utilizări mai îndelungate, este bine ca electrodul să fie reetalonat la intervale de 6—7 zile.

Selectivitatea electrozilor: Ţinînd seama de ecuaţia (15), de existenţa echilibrului (8) şi de luarea în consideraţie a observaţiilor experimentale, se poate aprecia că în cazul electrozilor „cu membrană lichidă" de tip R^+X^- şi R^-Y^+ problema selectivităţii se pune mai simplu decît în cazul membranelor solide formate din precipitate greu solubile sau decît în cazul „membranelor lichide" de tip R^+R^-. La acest tip de membrane, impedimentele sterice legate de o structură rigidă a membranei, sînt neglijabile.

Constatările experimentale, au dovedit că în lipsa unor impedimente de ordin steric, selectivitatea electrozilor este determinată de mărimea potenţialelor chimice standard μ^0 ale ionilor din soluţia apoasă şi de afinitatea chimică pentru macroionii fazei organice. Aceşti ultimi doi factori se pare că sînt determinaţi în cazul sistemelor de electrozi de tip R^+X^-.

Tabelele 1 şi 2 justifică într-o oarecare măsură acest lucru.

Tabela 1

VALORILE CONSTANTELOR DE SELECTIVITATE $K_{i/j}$ ALE ELECTROZILOR DE AZOTAT, *p*-TOLUEN SULFONAT, IODURĂ ŞI PERCLORAT PENTRU IONII RESPECTIVI

j \ i	NO_3^-	PTS	J^-	ClO_4^-
NO_3^-	1	0,6	0,09	0,000035
PTS^-	1,66	1	0,16	0,00583
J^-	10,309	6,19	1	0,03608
ClO_4^-	285,71	171,42	28	1

S-a urmărit, de asemenea, efectul unor ioni, ca: Cl^-, CH_3COO^-, BO_3^{3-}, HPO_4^{2-}, tartrat, oxalat, $S_2O_3^{2-}$, OH^-, SH^-, CN^-, HCO_3^-, HSO_4^- şi s-a constatat că nici unul nu interferă în determinarea ClO_4^- şi chiar J^-.

În cazul determinărilor de NO_3^- şi *p*-toluen sulfonat, efectul unora din ei, ca OH^-, BF_4^-, SH^-, CN^-, Br^-,

Tabela 2

POTENŢIALELE CHIMICE STANDARD ALE CÎTORVA ANIONI LA 25°C [13]

Anionul	$-\mu^\circ$, kcal/mol
ClO_4	2,57
J^-	12,35
p-toluen sulfat	—
NO_3	26,43
Cl^-	31,35
CH_3COO^-	116,84

HSO_4^-, HCO_3^- trebuie luat în consideraţie, ţinînd seama că prezenţa lor într-o concentraţie mai mare ca 10^{-2} poate împiedica determinarea de NO_3^- în concentraţie de 10^{-2} M.

Determinarea potenţiometrică directă a anionilor ClO_4^-, J^-, PTS, NO_3^-,

În situaţia în care prezenţa acestor anioni nu este concomitentă şi efectul celorlalţi interferenţi este neglijabil, se poate determina direct, din curbele de calibrare de tipul celor prezentate în figura 3, concentraţia fiecăruia din anionii amintiţi [10].

În lipsa ionilor care interferă, indicaţi mai sus, electrozii propuşi în această lucrare pot fi folosiţi pentru determinarea statopotenţiometrică directă a anionilor ClO_4^-, J^-, NO_3^- şi *p*-toluen sulfonat. În acest scop, înaintea determinărilor se trasează o curbă de etalonare de tipul celor redate în figura 2. Este posibilă de asemenea, o etalonare a scalei aparatului de măsură (*p*H-metrul sau *pX*-metrul) cu ajutorul unei soluţii standard de concentraţie cunoscută urmînd tehnica de lucru folosită la etalonarea *p*H-metrelor şi determinarea *p*H-ului cu electrodul de sticlă.

Observaţii asupra comportării electrozilor

S-a constat că aceşti electrozi sînt sensibili cu un răspuns nernstian la anionii respectivi, stabilizarea electrodului, adică atingerea valorii potenţialului de

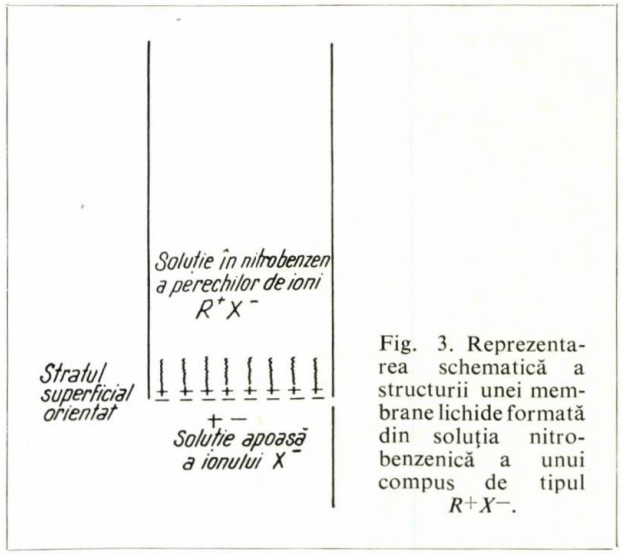


Fig. 3. Reprezentarea schematică a structurii unei membrane lichide formată din soluţia nitrobenzenică a unui compus de tipul R^+X^-.

echilibru în soluții de diferite concentrații ale anionilor respectivi, fiind rapidă (1—2 minute). Electrozii de azotat și *p*-toluen sulfonat răspund nernstian și se stabilizează la fel de rapid, la ionii J^- și ClO_4^-. Dacă determinările de J^- și ClO_4^- se efectuează rapid, răspunsul la o nouă revenire în ionii de azotat și *p*-toluen sulfonat nu este afectat și de asemenea nu este afectat nici potențialul standard al electrodului.

Dacă însă acești electrozi sînt utilizați îndelungat în soluții de J^- și ClO_4^- răspunsul la NO_3^- și *p*-toluen sulfonat se atenuează treptat.

La măsurători consecutive ale ionilor J^- și ClO_4^- se constată menținerea răspunsului nernstian, dar și o variație continuă, lentă, a potențialului standard al electrodului, corespunzătoare stabilirii unui echilibru de tip *8* între anionii NO_3^- și *p*-toluen sulfonat pe de o parte și J^- și ClO_4^- pe de altă parte. Acest echilibru se stabilește însă foarte lent, iar viteza de stabilire a lui depinde de cantitatea de soluție internă conținută de electrod, de tipul și porozitatea barei de cărbune folosită.

Faptul că pentru o utilizare în intervale scurte de timp, răspunsul electrodului de NO_3^- la anionii J^- și ClO_4^- este nernstian, și luînd în considerație timpul îndelungat necesar stabilirii unui echilibru de tip 8, ne-au condus la ideea că procesele care hotărăsc potențialul și selectivitatea electrodului își au sediul la interfața dintre cele două faze nemiscibile, adică interfața membrană-soluție de analizat.

Ținînd seama că substanța activă a membranei este formată dintr-un asociat al unui macrocation cu un anion de dimensiuni mici, hidrofil, și de caracterul polar al apei, se poate accepta la limită, formarea unui strat monoionic la interfața membrană-soluție apoasă, așa cum este arătat în figura 3.

Orientarea în acest mod a perechilor de ioni de tip R^+X^- cu formarea unui strat monoanionic, este evidentă din observațiile experimentale.

Se poate accepta astfel, că practic, rolul de membrană este jucat tocmai de acest strat monoionic și nu de întreaga fază constituită din soluția perechii R^+X^- în nitrobenzen (care împreună cu bara de cărbune joacă pur și simplu rolul unui suport).

Aceasta ar justifica suprimarea fazei 3 din sistemul electrochimic I și înlocuirea electrodului intern de referință prin bara de oțel inoxidabil.

În felul acesta, se consideră că electrodul este sensibil la prezența ionilor X^- în soluția de analizat datorită diferenței dintre potențialele chimice ale acestui ion în stratul monoionic de la interfața lichid-lichid și în soluția de analizat.

Procesul de schimb ionic, răspunzător de apariția potențialului de electrod are loc numai prin intermediul stratului monoanionic.

În funcție de natura ionilor X^-, electrodul își poate schimba rapid specificitatea. Ușurința cu care are loc această schimbare, evaluată din timpul necesar atingerii potențialului de echilibru, urmează următoarea succesiune pentru anionii studiați:

$$ClO_4^- > J^- > \text{p-toluen sulfonat} > NO_3^- > Cl^- > CH_3COO^-$$

Această succesiune este în concordanță cu mărimile potențialelor chimice standard μ^0 ale acestor ioni în soluție apoasă (așa cum se arată în tabela 2) și depinde de afinitatea chimică a anionilor respectivi pentru macrocationul extractibil R^+.

În concluzie, revenind la cazul sistemului electrochimic I, se poate afirma că echilibrul între fazele 1 și 2 se realizează prin intermediul stratului monoanionic superficial.

Concluzii

Se realizează patru electrozi cu membrană lichidă indicatori ai anionilor *p*-toluen sulfonat, NO_3^-, J^- și ClO_4^-. Substanța activă a membranei este sarea acestor anioni cu cationul cetil-dimetil-benzil amoniu dizolvată în nitrobenzen și fixată pe un suport de cărbune vegetal sau grafit. Toți acești electrozi au răspuns nernstian de 59 mV la 25°C, în domenii de concentrații care pornesc de la 0,1 mol · l^{-1} și se întind pînă la 10^{-4} mol · l^{-1} pentru *p*-toluen sulfonat și NO_3^- și pînă la $5 \cdot 10^{-5}$ mol · l^{-1} pentru J^- și ClO_4^-.

Au fost determinate constantele de selectivitate ale acestor electrozi și au fost trasate curbele de etalonare necesare determinărilor statopotențiometrice ale anionilor *p*-toluen sulfonat, NO_3^-, J^- și ClO_4^-.

A fost discutată funcționarea electrozilor cu membrană lichidă construiți pe suport de cărbune, în ceea ce privește timpul rapid de răspuns și selectivitatea acestora, prin prisma observațiilor experimentale.

Bibliografie

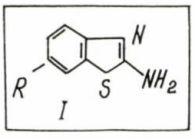
1. Buckingham, A. D., West, T. S., M.T.P. International Review of Science, Analytical Chemistry, Part. 1, **12**, Butterwerths, London, 1973.
2. Coetzee, C. J. și Basson, A. J., Anal. chem., **40**, 1968, p. 2041.
3. Coetzee, C. J. și Freiser, M., Anal. Chem. **41**, 1969, p. 1128.
4. Durst, R., „Ion Selective Electrodes". National Bureau of Standards, Washington, 1969.
5. Gavach, G., Bull. Soc. Chim. France, **9**, 1971, p. 3394.
6. Koryta, J. „Ion-selective electrodes" Anal. Chim. Acta, 61, 1972.
7. Liteanu, C., Hopîntean, E., Mioșcu, M., Stud. Cercet. chimice, **18**, nr. 3, 1972, p. 241.
8. Luca, C., „*p*H-ul și aplicațiile lui". București, Ed. tehnică, 1973, p. 42.
9. Semenescu, G., „Senzori electrochimici" Lucrare de diplomă. Univ. București, 1974.
10. Popa, Gr., Birsen, G., Luca, C., Rev. chim. 1974, (sub tipar).
11. Potterton, S., and Shults, W. D., Anal. Litt. **1**, 1967, p. 11.
12. Pungor, E., Toth, K., Analyst, **95**, 1970, p. 625.
13. *** Selected values of chemical thermodynamic properties. Circular N.B.S., 500, Washington, 1952.

▲ ▲ ▲

J. Dick și D. Pârvu

Determinarea conductometrică a unor 2-amino-benzotiazoli-6-substituiți, în mediu neapos

Unii 2-aminobenzotiazoli-6-substituiți (I), și în deosebi 2-amino-6-metil- și 2-amino-6-metoxibenzo-



R: —CH_3; —OCH_3; —Cl; —SO_2NH_2. (I)

tiazol, se utilizează ca intermediari la obținerea unor coloranți cationici, deosebit de valoroși în vopsirea fibrelor sintetice [1]. Semnalarea în literatură a unei activități fiziologice a acestor compuși, [2, 3], poate duce la utilizarea lor ca intermediari într-o serie de sinteze, avînd drept scop obținerea unor produse cu eventuală activitate fiziologică.

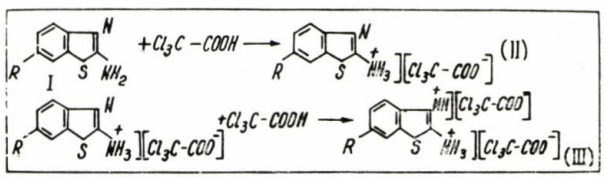
Literatura oferă multe informații în privința sintezei acestor produși, dar este mult mai lapidară în domeniul analizei lor. Datele analitice se referă, mai ales, la analize elementare și spectrale.

În lucrarea de față, se prezintă unele date privind semimicroanaliza conductometrică a substanțelor cu formula generală (I), realizată prin titrarea bazicității (respectiv aciditații) acestora, în soluții neapoase.

Ca mediu de titrare s-au folosit unele cetone (acetonă, metil-etil-cetonă, ciclohexanonă), etanol și acid acetic, urmărindu-se găsirea unui solvent potrivit, în care punctul final al titrării să fie cît mai net. Drept soluție titrată, pentru titrarea bazicității, s-a folosit soluția 0,05 N a acidului tricloracetic, în mediul respectiv, mult mai puțin utilizată în practica analitică [4] (de regulă, se utilizează soluțiile neapoase ale acizilor percloric și clorhidric [4, 5]).

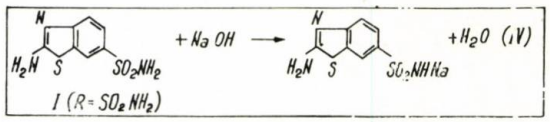
În mediu de cetone și de etanol, benzotiazolii (I) s-au titrat ca baze biacide. În mediu de acid acetic, rezultatele obținute nu au fost satisfăcătoare.

Reacțiile care stau la baza titrării sînt următoarele:

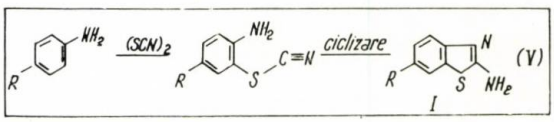


În cazul 2-amino-6-benzotiazol-sulfonamidei (I, R = SO_2NH_2) s-a efectuat și titrarea aciditații grupei sulfonamidice, prin semimicrometoda conductometrică; mediul de titrare utilizat a fost etanolul, iar soluția titrată, o soluție 0,05 N hidroxid de sodiu în etanol.

Reacția care stă la baza titrării este următoarea:



În prealabil s-au sintetizat 2-aminobezotiazolii-6-substituiți, (I), prin metoda tiocianurării (rodanării), [6—10], potrivit schemei de reacție:



Partea experimentală

Obținerea 2-amino-benzotiazolilor-6-substituiți (I)

2-amino-6-metoxibenzotiazolul s-a preparat după indicațiile din literatură, [6], pornindu-se de la *p*-anisidină. Ceilalți benzotiazoli s-au preparat în mod asemănător: din *p*-toluidină s-a obținut 2-amino-6-metil-benzotiazol, din *p*-clor-anilină s-a obținut 2-amino-6-clor-benzotiazol, iar din sulfamidă albă, 2-amino-6-benzotiazol-sulfonamidă.

Temperaturile de topire și datele analizei elementare a benzotiazolilor obținuți, după recristalizare din apă, sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

TEMPERATURILE DE TOPIRE ȘI ANALIZĂ ELEMENTARĂ A UNOR 2-AMINO-BENZOTIAZOLI-6-SUBSTITUIȚI (I)

R	Temperaturi de topire		Analiza elementară	
	a produsului obținut, °C	indicate în literatură, °C	$N_{calculat}$ %	$N_{găsit}$ %
CH_3	136—7	134 [7]	17,06	16,94
OCH_3	165—6	166—7 [6]	16,09	16,26
Cl	196—7	198 [7]	15,17	15,22
SO_2NH_2	278—9	278—9 [8] 273 [9]	18,76	18,97

Determinarea conductometrică a 2-aminobenzotiazolilor-6-substituiți (I)

S-au folosit următorii reactivi: acetonă *p.a.*, metil-etil-cetonă (MEC) *p.a.*, ciclohexanonă *p.a.*, alcool etilic absolut *p.a.*, acid acetic glacial *p.a.*, carbonat

de sodiu *p.a.*, toate produse „Reactivul", acid triclor-acetic (TCA) și hidroxid de sodiu, produse „Merck", precum și acid benzoic preparat din toluen, cu p.t. 120°C.

Determinarea conductibilității s-a făcut cu un conductometru tip OK 102, cu constanta celulei de conductibilitate $C = 0{,}4823$.

Modul de lucru: Într-un vas de titrare, se introduce soluția de analizat, obținută prin dizolvarea a 0,01—0,03 g substanță (I), cîntărită exact, în solventul respectiv, și se titrează cu soluție 0,05 N acid TCA în același solvent, respectiv cu soluție etanolică 0,05 N NaOH, adăugată în porțiuni de 0,2—0,5 cm³. După fiecare adăugare de soluție titrată se citește conductibilitatea.

Din datele măsurătorii, se trasează curba titrării aminei respective, în coordonatele: volumul soluției titrate, în cm³, pe abscisă, și conductibilitatea soluției de analizat raportată la constanta celulei, adică conductivitatea citită direct pe scala aparatului, în μ S, pe ordonată.

Punctele de echivalență se determină grafic, iar calculul se face prin metoda obișnuită, potrivit reacțiilor de neutralizare arătate mai sus.

Titrurile soluțiilor 0,05 N acid TCA în solvenții respectivi s-au stabilit cu carbonat de sodiu, prin titrare în prezența cristal-violetului ca indicator, potrivit indicațiilor din literatură, [4], iar titrul soluției 0,05 N hidroxid de sodiu în etanol, cu acid benzoic, prin titrare în prezența albastrului de timol [4]. Factorii și titrurile soluțiilor folosite sînt redați în tabela 2.

Pentru fiecare produs și solvent s-au efectuat trei determinări, iar pentru fiecare determinare s-a trasat cîte o curbă. În figurile 1—5 se prezintă cîteva din aceste curbe.

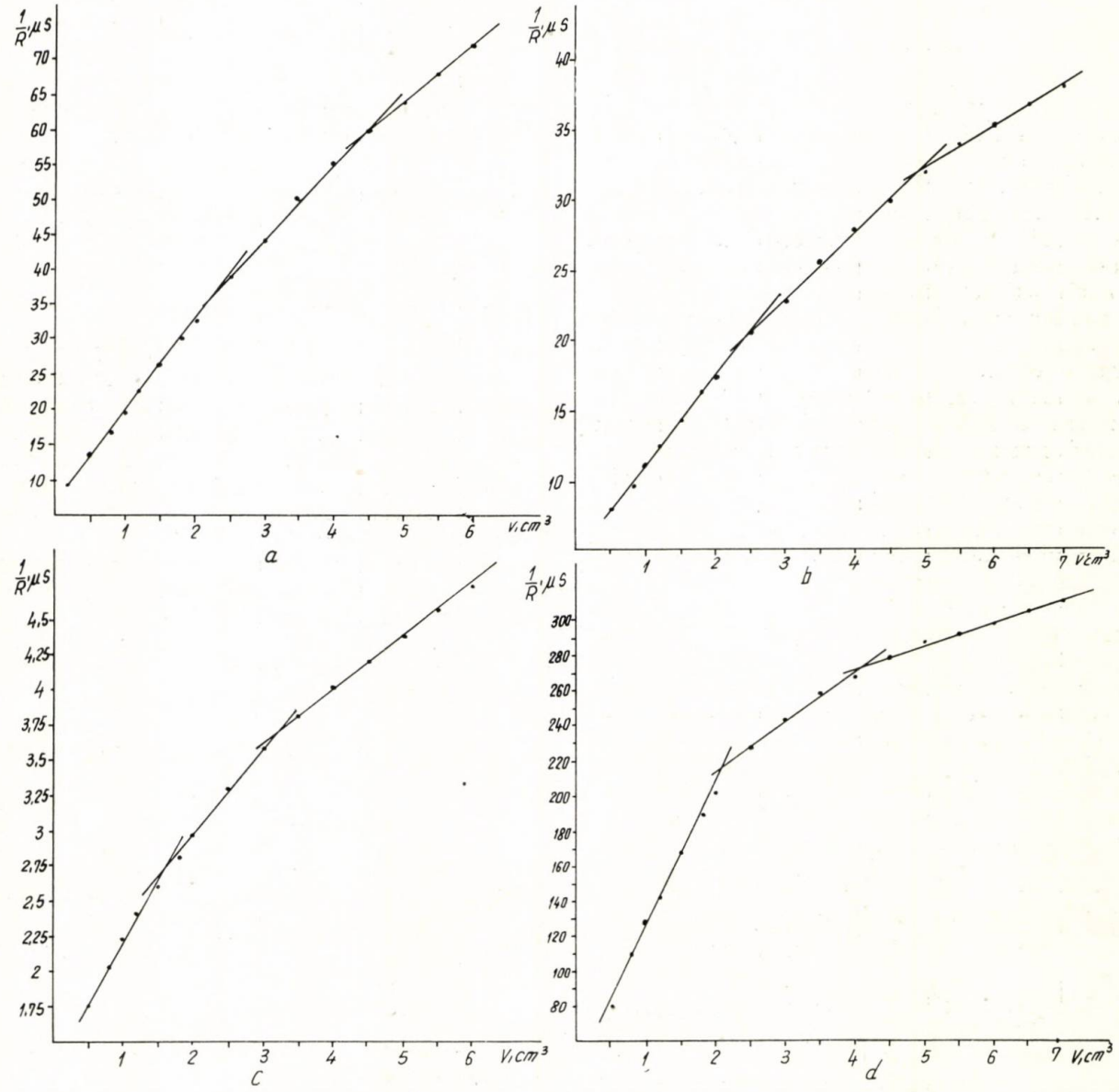


Fig. 1. Curbele de titrare conductometrică a 2-amino-6-metil-benzotiazolului cu soluție de acid tricloracetic în mediu de: *a* — acetonă; *b* — metil-etil-cetonă; *c* — ciclohexanonă; *d* — etanol

Tabela 3

DOZAREA UNOR *2*-AMINO-BENZOTIAZOLI-*6*-SUBSTITUIȚI, (I) PRIN TITRARE CONDUCTOMETRICĂ CU ACID TCA, ÎN MEDIU NEAPOS

R	Solvent	Nr. fig.	Cantitate substanță utilizată	Cantitate substanță găsită, corespunzător						Eroare față de medie	
				primei echivalențe			celei de a doua echivalențe			coresp. primei echivalențe	coresp. celei de a doua echivalențe
						media determin.			media determin.		
—	—	—	mg	mg	%	%	mg	%	%	%	%
CH_3	Acetonă	1 a	19,4 17,0 14,5	19,12 16,64 14,14	98,55 97,88 97,52	97,98	18,72 16,43 14,14	96,50 96,64 97,52	96,88	—0,57 +0,10 +0,46	+0,38 +0,24 —0,64
	Metil-etil-cetonă	1 b	21,0 31,2 14,4	20,34 30,34 14,11	96,86 97,24 97,98	97,36	20,54 30,51 14,11	97,80 97,78 97,98	97,85	+0,50 +0,12 —0,62	+0,05 +0,07 —0,13
	Ciclohexa-nonă	1 c	13,2 13,8 24,8	13,02 13,42 24,40	98,60 97,24 98,06	97,97	13,02 13,42 24,20	98,60 97,24 97,58	97,80	—0,63 +0,73 —0,09	—0,80 +0,56 +0,22
	Etanol	1 d	17,5 17,1 19,6	17,16 16,34 19,20	98,05 95,55 97,95	97,18	17,16 16,75 19,20	98,05 97,38 97,95	97,79	—0,87 +1,63 —0,77	—0,26 +0,41 —0,16
OCH_3	Acetonă	2 a	15,0 22,7 27,5	14,61 21,91 26,92	97,40 96,52 97,90	97,27	14,83 22,36 27,38	98,86 98,50 98,56	98,97	—0,13 +0,75 —0,63	+0,11 +0,47 —0,59
	Metil-etil-cetonă	2 b	20,2 17,5 14,4	20,04 17,31 14,12	99,04 98,91 98,05	98,67	19,60 17,53 14,35	97,03 100,17 98,65	98,95	—0,37 —0,24 +0,62	+1,92 —1,22 —0,70
	Ciclohexa-nonă	2 c	14,6 13,3 21,9	14,29 12,95 21,43	97,88 97,37 97,76	97,67	14,50 13,17 21,87	99,31 99,02 99,86	99,39	—0,21 +0,30 —0,09	+0,08 +0,37 —0,47
	Etanol	2 d	20,6 17,5 14,1	20,18 17,04 13,90	98,00 97,37 98,58	97,98	20,41 17,49 14,13	99,07 99,94 100,21	99,74	—0,02 +0,61 —0,60	+0,67 —0,20 —0,47
Cl	Acetonă	3 a	18,1 16,6 22,6	17,70 16,36 22,44	98,17 98,55 99,29	98,67	18,0 16,36 22,44	99,44 98,55 99,29	99,09	+0,50 +0,12 —0,62	—0,35 +0,54 —0,20
	Metil-etil-cetonă	3 b	21,4 19,0 15,2	20,53 18,67 14,93	96,00 98,26 98,22	97,49	21,47 18,67 15,17	100,32 98,26 99,80	99,46	+1,49 —0,77 —0,73	—0,86 +1,20 —0,34
	Ciclohexa-nonă	3 c	18,1 15,0 15,3	17,84 14,64 15,09	98,56 97,60 98,62	98,26	17,84 14,86 15,32	98,56 99,06 100,13	99,25	—0,30 +0,66 —0,36	+0,69 +0,19 —0,88
	Etanol	3 d	18,2 22,6 21,5	17,92 22,05 21,13	98,46 97,56 98,28	98,10	18,15 22,51 21,31	99,72 99,60 99,11	99,47	—0,36 +0,54 —0,18	—0,25 —0,13 +0,36
SO_2NH_2	Acetonă	4 a	21,0 19,9 19,0	20,9 19,73 19,16	99,52 99,14 100,84	99,83	20,61 19,45 18,87	98,14 97,73 99,31	98,39	+0,31 +0,69 —1,01	+0,25 +0,66 —0,92
	Metil-etil-cetonă	4 b	20,1 21,7 16,6	20,28 22,02 16,80	100,90 101,47 101,22	101,20	19,99 21,73 16,51	99,45 100,13 99,47	99,68	+0,30 —0,27 —0,02	+0,23 —0,45 +0,21
	Ciclohexa-nonă	4 c	18,1 20,1 16,8	18,17 19,88 17,04	100,38 98,90 101,42	100,23	18,17 19,59 16,47	100,38 97,46 98,03	98,62	—0,15 +1,33 —1,19	+1,76 —1,16 +0,59
	Etanol	4 d	18,5 26,5 19,7	18,82 26,24 19,97	101,72 99,01 101,31	100,68	18,25 26,24 19,68	98,64 99,01 99,89	99,18	—1,04 +1,67 —0,63	+0,54 +0,17 —0,71

Tabela 2

TITRURILE ȘI FACTORII SOLUȚIILOR NEAPOASE A ACIDULUI TCA ȘI A HIDROXIDULUI DE SODIU

Solventul	Soluție 0,05 N acid TCA		Soluție 0,05 N NaOH	
	titrul	factorul	titrul	factorul
	g/cm³		g/cm³	
Acetonă	0,008274	1,0128	—	—
MEC	0,0082583	1,0109	—	—
Ciclo-hexanonă	0,0080934	0,9907	—	—
Etanol	0,0081695	0,9952	0,0018634	0,9317
Acid acetic	0,0079574	0,9741	—	—

Rezultatele determinărilor conductometrice, calculate pe baza curbelor de titrare trasate, sînt redate în tabelele 3 și 4.

Tabela 4

DOZAREA 2-AMINO-6-BENZOTIAZOL-SULFONAMIDEI, PRIN TITRARE CONDUCTOMETRICĂ CU NaOH, ÎN MEDIU DE ETANOL

Nr. determinări	Nr. figuri	Cantitate substanță utilizată	Cantitate substanță găsită			Eroare față de medie
					media	
—	—	mg	mg	%	%	%
1	5	22,1	21,9	99,09		+0,14
2	—	19,9	19,76	99,29	99,23	—0,06
3	—	20,6	20,46	99,32		—0,09

Discuții

Urmărind curbele titrării aminelor (I) cu acid TCA (fig. 1—4) și rezultatele dozării acestor amine (tabela 3), se pot face o serie de observații:

— În general, al doilea prag de echivalență este mai net decît primul, fapt explicabil prin aceea că,

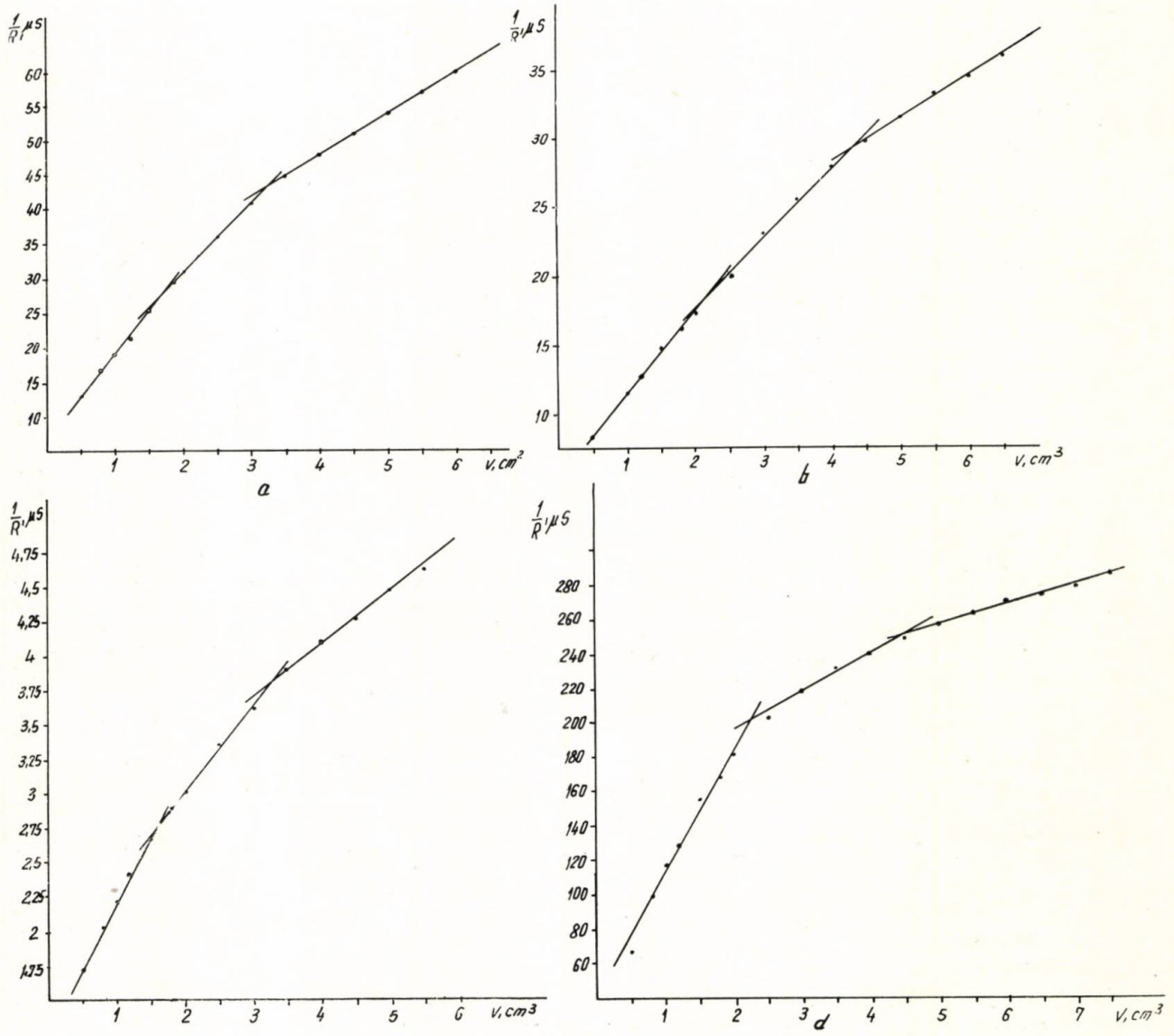


Fig. 2. Curbele de titrare conductometrică a 2-amino-6-metoxibenzotiazolului cu soluție de acid tricloracetic în mediu de: *a* — acetonă; *b* — metil-etil-cetonă; *c* — ciclohexanonă; *d* — etanol

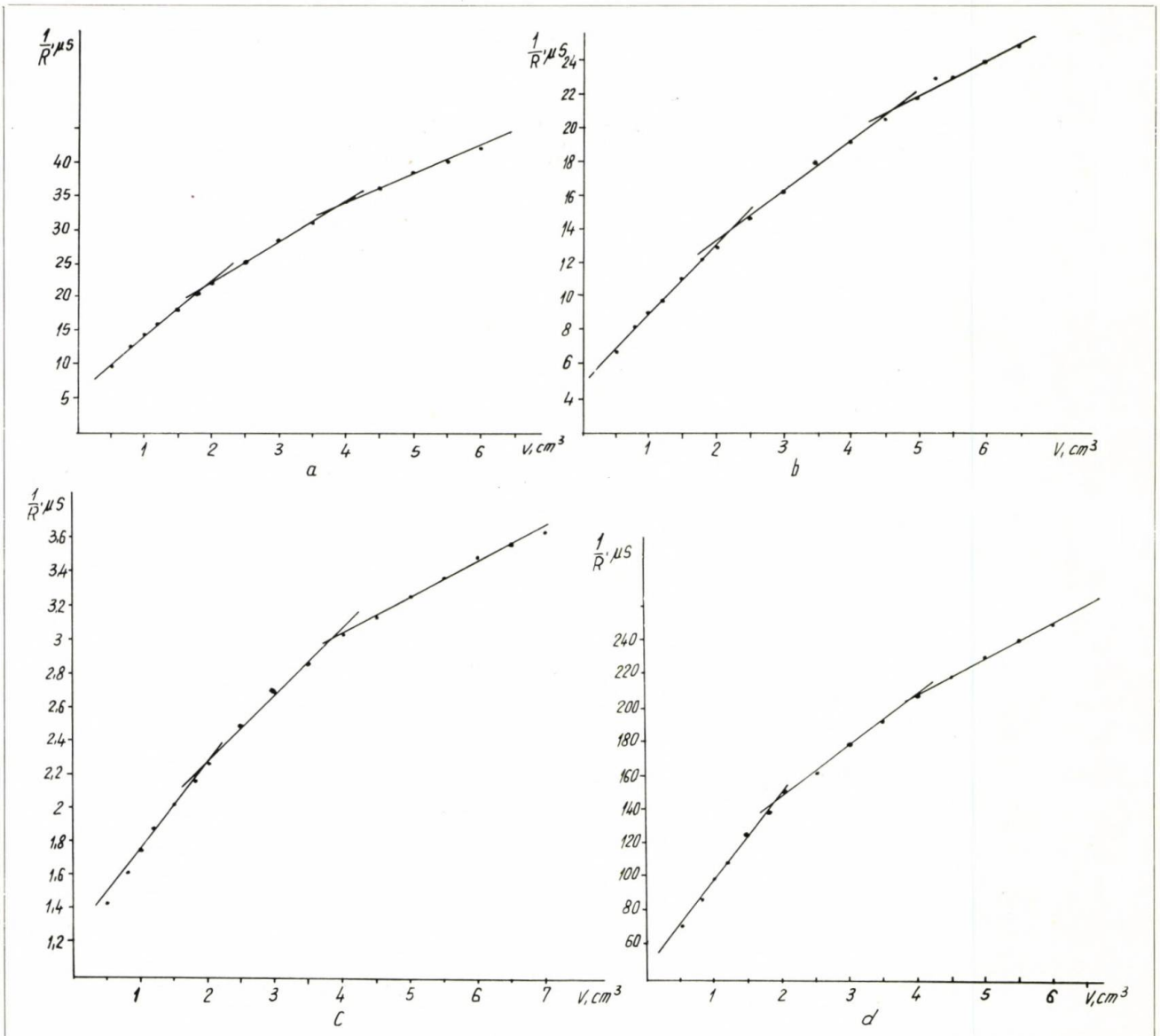


Fig. 3. Curbele de titrare conductometrică a 2-amino-6-clor-benzotiazolului cu soluție de acid tricloracetic, în mediu de: *a* — acetonă; *b* — metil-etil-cetonă; *c* — ciclohexanonă; *d* — etanol.

a doua echivalență marchează momentul neutralizării bazicității totale a aminei, cînd conductibilitatea soluției variază brusc. Din această cauză, rezultatele corespunzătoare celui de-al doilea prag de echivalență le considerăm mai apropiate de valoarea reală. Există, totuși, o concordanță între aceste rezultate și cele corespunzătoare primului prag de echivalență, diferențele între ele nedepășind $\pm$ 2%.

— Rezultatele determinărilor fiecărui produs în cele patru medii neapoase sînt apropiate, între ele neexistînd diferențe mai mari de $\pm$ 1,5%.

— Erorile determinărilor se încadrează în limitele erorilor metodelor de titrare conductometrică descrise în literatură, ele nedepășind $\pm$ 2%.

— Determinările în mediu de acid acetic nu au fost satisfăcătoare. În acest caz, variația conductibilității soluției care se titrează, în funcție de volumul soluției titrate, este foarte redusă, astfel că nu se pot trasa curbe corespunzătoare, pe care să se determine grafic punctele de echivalență.

Folosirea soluțiilor neapoase a acidului triclor-acetic prezintă și unele inconveniente: din cauza higroscopicității acestei substanțe, soluțiile sale își modifică, în timp, titrul, fapt care necesită o nouă determinare a acestuia, la utilizarea după 2—3 zile de la preparare.

Concluzii

S-au dozat patru substanțe din seria benzotiazolilor, și anume, 2-amino-benzotiazoli substituiți în poziția -6, prin titrarea conductometrică a bazicității lor, cu acid triclor-acetic, în mediu neapos (acetonă, metil-etil-cetonă, ciclohexanonă, etanol, acid acetic). În cazul 2-amino-6-benzotiazol-sulfonamidei s-a efectuat și titrarea acidității, cu hidroxid de sodiu, în mediu de etanol.

Rezultatele obținute au fost bune, în cazul titrărilor în mediu de cetone și etanol, și nesatisfăcătoare în cazul folosirii acidului acetic.

Se confirmă, astfel, o dată în plus, posibilitatea utilizării altor soluții decît cele uzuale (acid percloric,

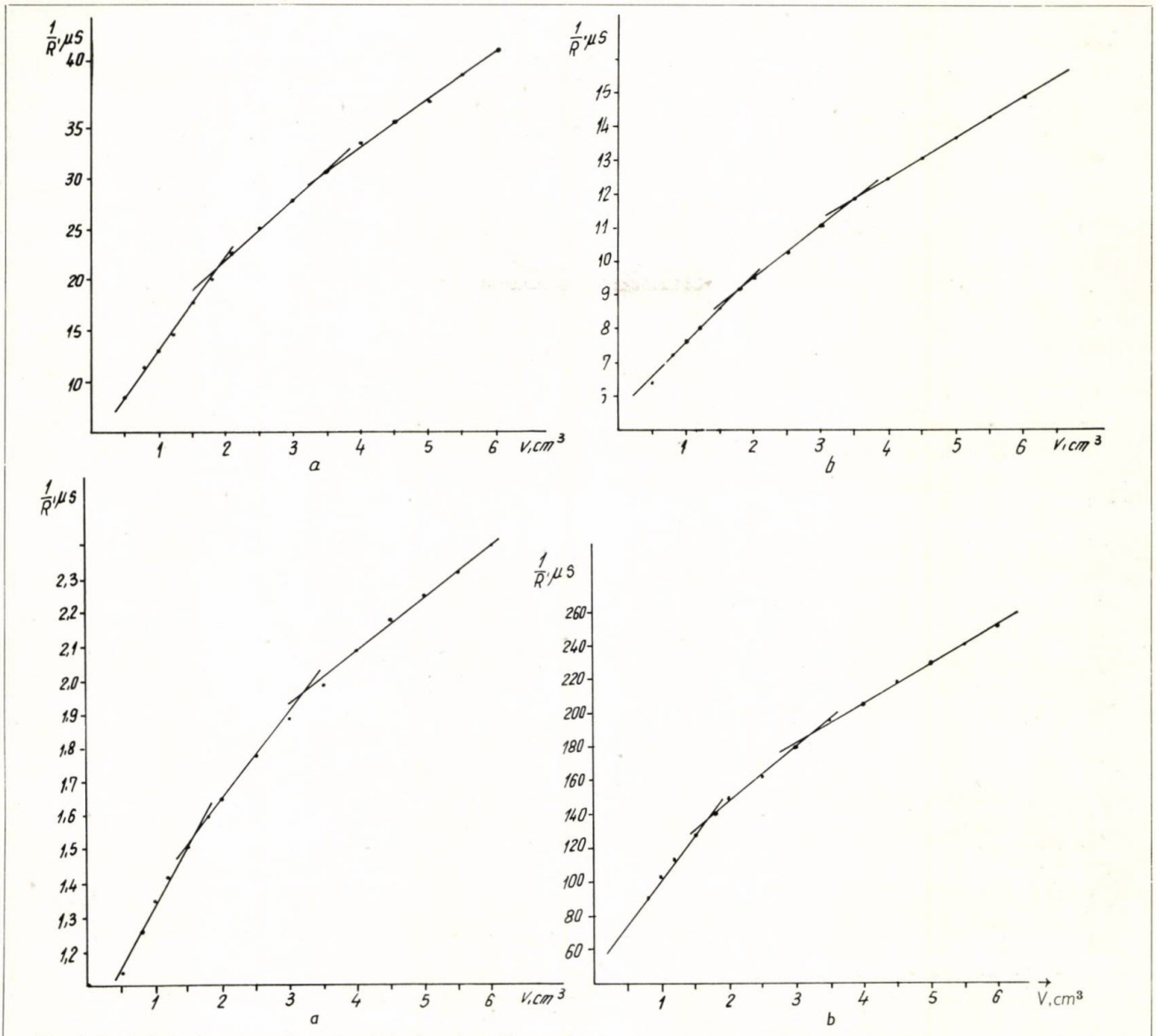


Fig. 4. Curbele de titrare conductometrică a 2-amino-6-benzotiazol sulfonamidei, cu soluţie de acid triclor acetic, în mediu de : *a* — acetonă; *b* — metil-etil-cetonă; *c* — ciclohexanonă; *d* — etanol.

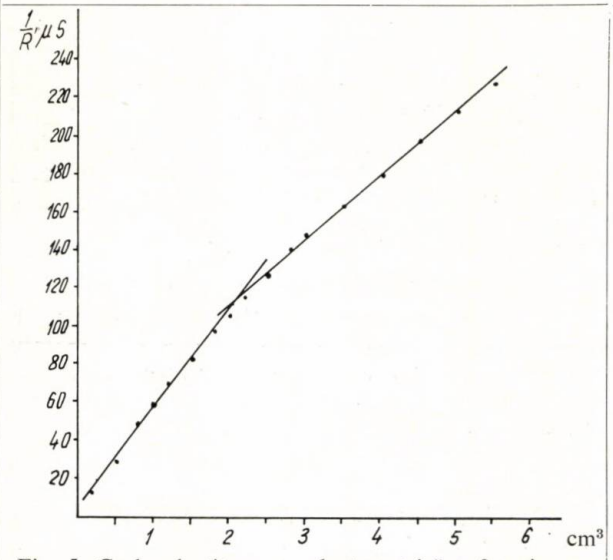


Fig. 5. Curba de titrare conductometrică a 2-amino-6-benzotiazolsulfonamidei, cu soluţie de hidroxid de sodiu, în mediu de etanol.

acid clorhidric) în cazul de faţă şi anume a unor soluţii neapoase a acidului triclor-acetic, drept soluţii titrate, la dozarea unor amine.

Bibliografie

1. Sanielevici, H., Floru, L., Sinteza intermediarilor aromatici şi a coloranţilor, ed. II-a, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971, p. 169, 170.
2. Arnold, H., Helmert, E., Möbus, F., Prigge, P., Rauen, H., Th. Wagner-Jauregg, Ber. **75** B, 1942, p. 369.
3. Drozdov, N. S., Stavrovskaia, V. J., J. Gen. Chim. **9**, 1939, p. 409, în Chem. Abstr. **34**, 1940, p. 103.
4. Kreşkov, A. P., Bikova, L. N., Kazarian, N. A., Titrarea în mediu neapos, Ed. tehnică, Bucureşti, 1969, p. 88, 89, 91, 117.
5. Albert, F., Bărbulescu, N., Hölszky, C., Greff, C. Analiza chimică organică, ed. a II-a, Ed. tehnică, Bucureşti, 1970, p. 339.
6. Drimuş, I., Spiliadis, A., Mateescu, M., Procese fundamentale în industria organică de sinteză, **III**, Ed. tehnică, Bucureşti, 1968, p. 257, 303.
7. Kaufmann, H. P., Klüchler, K., Ber. **67**, 1934, p. 944.
8. Arnold, H., Arch. Pharm. **279**, 1941, p. 181, în: Chem. Abstr. **38**, 1944, p. 2325.
9. Tarnyama, H., J. Pharm. Soc. Jap. **67**, 1947, p. 42, în: Chem. Abstr. **45**, 1951, p. 9530.
10. Takatori, K. Nishida, H., J. Pharm. Soc. Jap. **70**, 1950, p. 271; în: Chem. Abstr. **45**, 1951, p. 10 212.

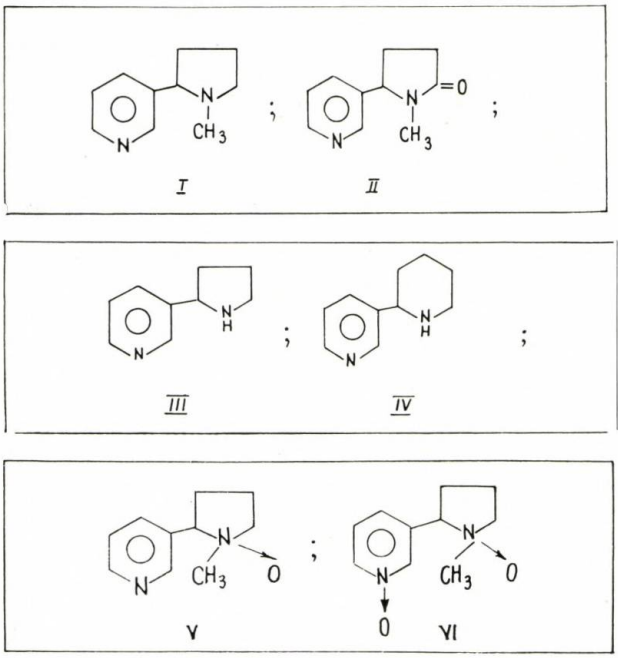
▲ ▲ ▲

G. E. Baiulescu și T. Constantinescu

Aplicații preparative și reacții „in situ" prin cromatografie pe strat subțire în domeniul unor derivați β-piridinici naturali, în vederea obținerii substanțelor standard cu și fără ^{14}C

Ca în multe alte ocazii, datorită avantajelor ce le oferă, cromatografia pe strat subțire (C.S.S.) și-a găsit aplicații și în studiul unor derivați β-piridinici naturali, aspectele abordate fiind diversificate în diferite domenii practice (agro-biologice, tehnologice, farmacologice, toxicologice etc.).

Dintre compușii menționați, substanțele I—V prezintă un interes deosebit pentru analiștii cromatografiști, ca urmare a semnificației lor practice (respectiv a frecvenței crescute în care apar ca rezultat al unor procese biochimice, tehnologice, fizico-chimice etc.), ceea ce implică utilizarea lor ca standarde în aceste lucrări.



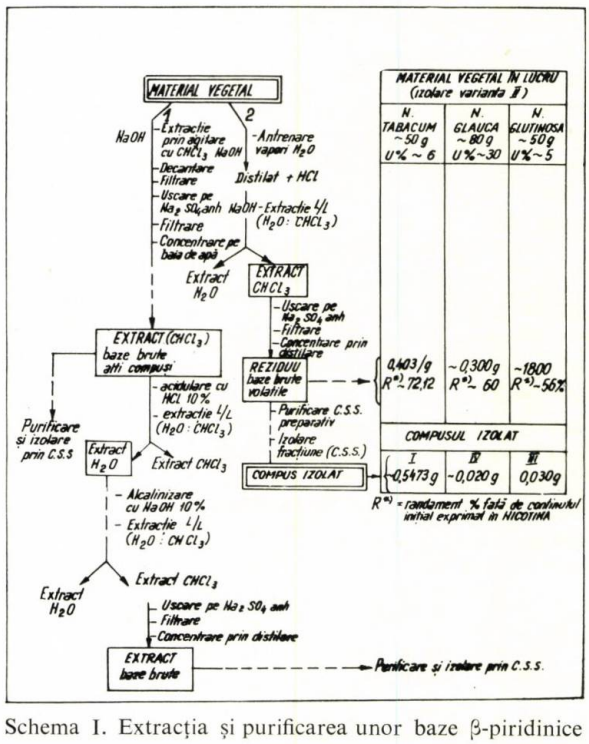
Pentru obținerea produșilor I—V (și a altora înrudiți) una dintre căile ce se poate recomanda este, desigur, cea prin sinteză [1—10], modalitate comodă, însă, în cazul de față, numai pentru II [10].

Experimentările noastre C.S.S. ce au solicitat în numeroase ocazii substanțele I—V ca standarde, ne-au condus la soluții mult mai simple ce constau, în esență, în izolarea și purificarea prin C.S.S. preparativă a compușilor (I—IV) din extractele vegetale (din soiuri de tutun ce biosintetizează preferențial un produs sau altul [1, 2, 11]), sau în obținerea prin reacții „in situ" direct pe linia de start a cromatoplăcii (înainte de developare) a unora dintre ei (II, V, VI) [12]. Procedeele menționate sînt simple, nu necesită aparatură și reactivi speciali, oferind posibilitatea unui consum minim de produși (cazul reacțiilor „in situ"), precum și obținerea compușilor marcați cu ^{14}C (izolați din plantele cărora li s-a administrat $^{14}CO_2$ în procesul de fotosinteză).

PARTEA EXPERIMENALĂ

Obținerea nicotinei (I), a anabasinei (III) și a nornicotinei (IV)

În acest caz, s-a recurs la extracția (prin două variante, 1 sau 2, schema 1) din soiuri de tutun „bogate" în unul sau altul din compușii I, III, IV, urmată de purificarea și izolarea lor prin C.S.S. preparativă.



Schema I. Extracția și purificarea unor baze β-piridinice

Pentru extracție prin antrenare cu vapori de apă s-a folosit o instalație de tipul celei descrise în figura 1, utilizată curent pentru dozarea lui I prin procedeul clasic (gravimetric, cu acid silicotungstic după antrenare cu vapori de apă, în mediu alcalin).

În principal am procedat identic acestui caz: proba (materialul vegetal mărunțit) s-a introdus în balonul *5*, s-a adăugat apă și NaOH 40% în așa fel, încît să

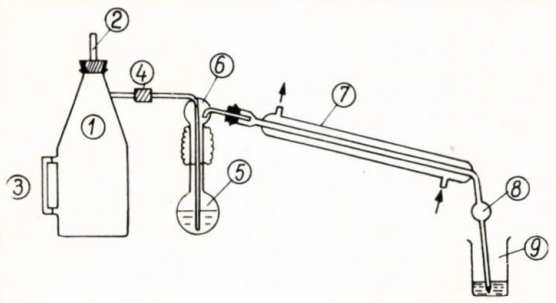


Fig. 1. Instalaţie pentru antrenare cu vapori de apă a bazelor volatile:

1 — generator de vapori; *2* — tub din sticlă; *3* — tub de nivel din sticlă; *4* — legătură din cauciuc; *5* — balon din sticlă cu şlif legat de piesa din sticlă; *6, 7* —refrigerent; *8* — alonjă din sticlă; *9* — pahar din sticlă

se asigure un mediu puternic alcalin şi un volum convenabil (< 1/2 balon) încît să nu se depăşească capacitatea balonului în timpul antrenării cu vapori; cînd în generatorul de vapori *1* prevăzut cu un tub din sticlă *2* destinat egalizării de presiune şi cu un tub de nivel *3*, datorită încălzirii lui prealabile s-au realizat vapori de apă, s-a făcut legătura cu restul instalaţiei prin tubul de cauciuc *4;* apoi, balonul *5* (aşezat pe o sită de azbest s-a încălzit (cu un bec de gaz), asigurîndu-se o distilare convenabilă. Distilatul a fost captat în paharul *9* ce conţinea un acid mineral (HCl 25%), controlîndu-se ca, în tot timpul distilării, mediul să fie acid. În acest fel, bazele volatile antrenabile cu vapori de apă au fost captate şi trecute sub formă nevolatilă (ca săruri). Distilarea a fost oprită cînd distilatul recoltat nu mai precipită cu acid silicotungstic.

În continuare, s-a procedat ca în schema 1. Pentru a obţine o cantitate mai mare de compuşi s-au făcut distilări şi extracţii repetate din mai multe probe. (~ 10—15 probe a ~ 5—8 g material vegetal).

C.S.S. în scopuri preparative (de purificare şi izolare) s-a aplicat în următoarele condiţii [13]: plăci din sticlă 18 × 13 cm; suport (adsorbant) silicagel H (Merck) întins cu o grosime de ~ 500 μm şi activat apoi ~ 1 h la ~ 110°C; developant, amestecul alcalin format din toluen-acetonă-metanol (absolut)-amoniac 25% (4: 4,5: 1: 0,5 V/V), developarea efectuîndu-se ascendent unidimensional pe o lungime de 15 cm, în atmosferă saturată normal (30′), fără căptuşirea pereţilor vasului cu hîrtie de filtru; identificarea compuşilor s-a făcut cu reactiv Dragendorff [14, 15] pe o „fîşie martor" *M* din cromatoplacă, iar comparativ s-au localizat produşii din zona cu probă *P*. Aceştia s-au eluat din suport cu un amestec fierbinte de cloroform-alcool metilic absolut 8: 2 V/V, iar solventul a fost îndepărtat apoi prin distilare sub vid continuînd uscarea timp de 48 h. Compuşii obţinuţi au fost uscaţi încă 48 h într-un exicator cu $CaCl_2$.

Compuşii izolaţi au fost unitari la examenul C.S.S. (în aceleaşi condiţii de lucru [13]), dovedindu-se în acest fel puritatea lor, identitatea stabilindu-se prin analiză spectrală în U.V. (spectrele obţinute fiind identice cu cele citate de literatură [16—19]), pe baza valorilor Rf (Rf I > Rf III > Rf IV) şi ca urmare a provenienţei lor în funcţie de materialul vegetal din care s-a făcut extracţia, respectiv, de specia sau soiul de tutun folosit.

Obţinerea cotininei (II) şi oxinicotinei (V)

Obţinerea lui II

În afara procedeului prin sinteză (oxidarea lui I) [10], II se poate obţine uşor tot printr-o reacţie, de data aceasta de oxidare fotochimică „in situ", pornind de la I. În acest scop, pe linia de start s-au aplicat ~ 20—100 μg din I în cloroform (sau etanol). După uscare, cromatoplaca a fost expusă (~ 30—40′) la radiaţii U.V., la o distanţă de ~ 10 cm de sursă.

În urma reacţiei rezultă un amestec format din: I (nereacţionat) + II + V (urme) + urme slabe din alţi compuşi (în general cu Rf > Rf_I) reprezentînd produşi dehidrogenaţi în nucleul pirolidinic. Acest amestec s-a separat uşor (Rf II < Rf I) după developare, în condiţiile descrise.

Identitatea lui II, rezultat prin oxidarea „in situ" a lui I, s-a dovedit spectral în U.V. (după eluţie spectrul a coincis cu cel citat de literatură [17]) şi prin reducere direct „in situ" sau după eluţie cînd se obţine I, identificat tot prin C.S.S. De asemenea, Rf II obţinut „in situ" ≃ Rf II sinteză.

Obţinerea lui V

În acest scop s-au aplicat cele două variante descrise anterior [12] ce permit fie obţinerea unei cantităţi de ~ 0,1 g substanţă, fie < 0,1 mg după principiul: $I \xrightarrow[\sim 50°C]{H_2O_2} V$ (reacţie „in situ"). Dacă reacţia este condusă la o temperatură mai ridicată (~ 100 — 120°C) rezultă un amestec format din V şi VI (DIOXINICOTINĂ).

După cum s-a arătat [12], identitatea lui V s-a stabilit prin analiză de N, spectral în U.V. (spectrul a coincis cu cel citat de literatură [18, 19]) şi prin reacţiile: $V \underset{\text{oxidare}}{\overset{\text{reducere}}{\rightleftarrows}} I$ (compuşii I şi V identificîndu-se tot prin C.S.S.). De asemenea, identitatea lui VI s-a dovedit prin reacţiile [12]:

$$VI \xrightarrow{\text{reducere}} V + I$$

$$V \xrightarrow[\sim 100°C]{H_2O_2} VI$$

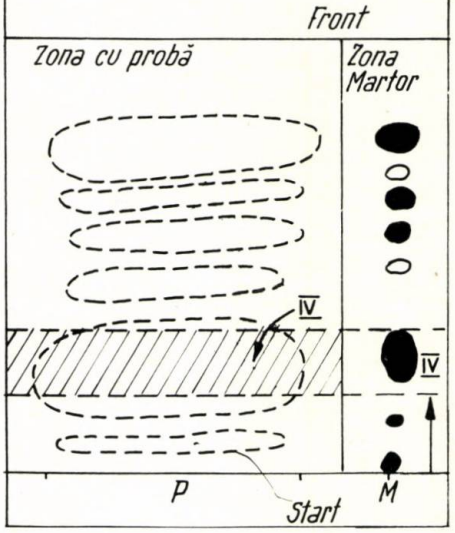


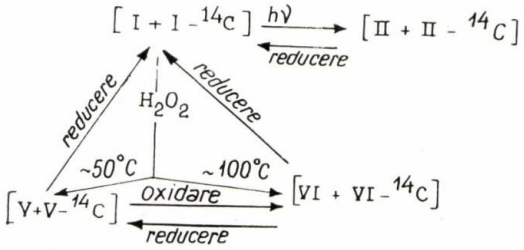
Fig. 2. Izolarea prin C.S.S. preparativă a compuşilor prezenţi în extractele brute de baze.

Obținerea nicotinei (I)-^{14}C, cotininei (II)-^{14}C, oxinicotinei (V)-^{14}C și dioxinicotinei (VI)-^{14}C

În acest scop, s-a aplicat principiul izolării amestecului [I + I-^{14}C] dintr-un material vegetal uscat căruia i se administrase $^{14}CO_2$ în procesul de fotosinteză.

Pentru aceasta s-a recurs la procedeul descris în schema 1, varianta 1.

În continuare [I + I — ^{14}C] s-a purificat prin C.S.S. preparativă, ceilalți compuși rezultînd după cum urmează:



Aceleași reacții au servit și pentru a dovedi identitatea compușilor discutați.

Extractul brut a prezentat semnal puternic la un contor G.M. ca, dealtfel, și compușii izolați. De asemenea, o cromatogramă developată cu compușii separați, a impresionat în dreptul fiecărei pete un film de raze X. Aceste determinări au certificat, astfel, prezența compușilor radioactivi (cu ^{14}C) identificați după Rf și prin reacțiile menționate efectuate „in situ" sau după eluție.

Discuții

La procedeele descrise în vederea obținerii compușilor I, III și IV s-a avut în vedere faptul că anumite specii de tutun (Nicotiana) pot biosintetiza preferențial un alcaloid sau altul, compusul IV putînd rezulta și ca urmare a demetilării lui I (în cazul unor soiuri de „tip conversie" I → IV) [1, 2, 11, 20, 21]. A reieșit astfel ca interesantă și practică valorificarea acestei proprietăți în vederea obținerii unor compuși β-piridinici naturali.

Pentru a obține Nicotina (I), cu randamente mari, este recomandabil să se folosească frunzele de N. Tabacum, respectiv, un „soi de tip I" [1, 2, 20, 21]; pentru Anabasina (III) sînt indicate frunzele de N. Glauca, iar pentru Nornicotina (IV) cele de N. Glutinosa sau, cele provenite de la N. Tabacum de „tip conversie" (I → IV) alegîndu-se soiul ce oferă proporții mari din acest compus, adică la care procesul biochimic de conversie este intens [1, 2, 11, 20, 21].

Alegerea unui procedeu sau altul de extracție (schema 1) este condiționată în primul rînd de materialul vegetal dacă acesta provine de la o plantă verde sau una matură, galbenă-brună; de asemenea, de specia sau soiul de tutun folosit în experimentări, de scopul lucrărilor adică obținerea preparativă a unei cantități mai mari de compus sau numai a unui extract brut, și de substanțe dacă sînt volatile și antrenabile cu vapori de apă. În cazul materialului verde (nematur) este indicat să se folosească, în special, procedeul antrenării cu vapori de apă (varianta 2), compușii I, III și IV extrăgîndu-se cantitativ pe această cale. Se elucidează în acest fel, de la început, obținerea unui extract brut heterogen format din numeroși compuși (în parte nevolatili), ce vor îngreuia izolarea pură a substanțelor, evitîndu-se astfel nu numai purificările repetate (L/L sau prin C.S.S.) deci, operațiile suplimentare, dar și pierderile pe parcursul acestora.

În cazul materialului galben, brun, portocaliu etc. provenit de la plantele mature, cînd compusul urmărit constituie componenta principală, ceilalți găsindu-se în urme, se poate aplica și varianta I (schema 1).

Cotinina (II) poate fi extrasă și ea dar, numai din anumite soiuri de tutun de tip conversie (I → IV) sau din frunzele de N. Glutinosa, ce conțin însă numai cantități mici din acest compus [20, 21], situație în care se va recurge la varianta 1 (schema 1), deoarece II nu este decît foarte puțin antrenabil cu vaporii de apă.

Un alt amănunt important îl constituie umiditatea (U%) materialului supus extracției deoarece, probele umede vor reduce din randament prin aportul unui procent mare de apă (exemplele din schema 1).

Ca urmare a celor discutate recomandăm pentru lucrările C.S.S. calitative (în special, atunci cînd materialul vegetal disponibil este în cantitate mică) posibilitatea utilizării ca standarde a unui extract brut (purificat sau, chiar nepurificat, dintr-un tutun adecvat), obținut prin varianta 1 (schema 1). Cînd materialul vegetal disponibil se găsește în cantitate mare și cînd lucrările ulterioare solicită cantități mai mari de compuși, recomandăm uscarea materialului, mărunțirea sau, măcinarea lui și extracția prin varianta 2 (schema 1).

În figura 3 se prezintă situația practică în cazul unor specii de Nicotiana, adecvate pentru a se obține compușii I—IV prin procedeele descrise, cantitatea mai mare dintr-un compus, sau altul, fiind condiționată de soiul respectiv, dar și de gradul de maturitate al plantei recoltate.

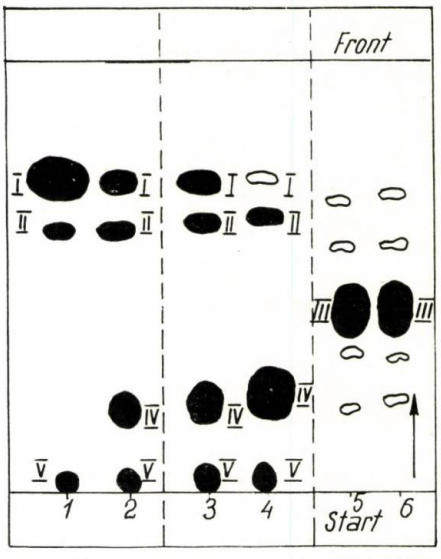


Fig. 3. Identificarea unor compuși β-piridinici prezenți în extractele brute obținute din 3 specii de Nicotină:

1, 2 — extracte din N. Tabacum (*1*-soi de „tip Nicotina (I); *2* — soi de „tip conversie Nicotina (I)→Nornicotina (IV)"); *3, 4* — extracte din N. Glutinosa (*3* — plantă verde; *4* — plantă matură); *5, 6* — extracte din N. Glauca (*5* — plantă verde; *6* — plantă matură).

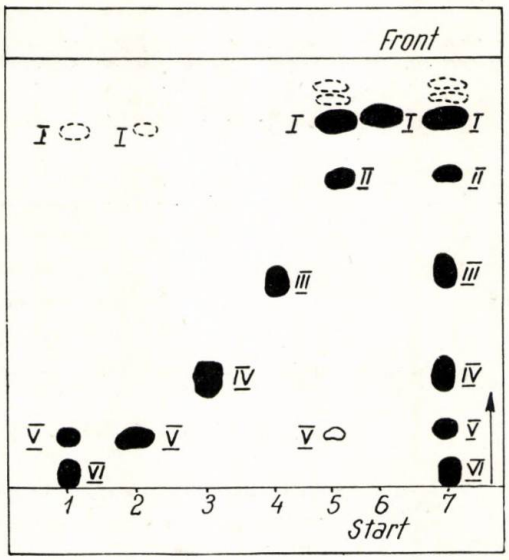


Fig. 4. Aspectul cromatografic după separarea C.S.S. a produşilor I—VI:

1 — amestec I (urme) + V + VI — obţinut prin oxidarea „in situ" a lui I, la ~ 110°C cu H_2O_2 30%; **2** — V obţinut prin oxidarea „in situ" a lui I (Cu H_2O_2 30% la ~50—70°C) şi izolat C.S.S. preparativ; *3* — IV, izolat C.S.S. preparativ; *4* — III, izolat C.S.S. preparativ; *5* — II, obţinut prin oxidarea fotochimică „in situ" a lui I (rezultă un amestec format din: I + II + V + urme din alţi compuşi); *6* — amestec compuşi realizat în ordinea: oxidarea fotochimică a lui I, oxidarea lui I cu H_2O_2 la ~ 110°C; aplicarea lui III şi IV izolaţi prin C.S.S. preparativă; *7* — substanţe etalon.

Se constată astfel că soiurile de N. Tabacum „de tip I" conţin numai urme din II şi V alături de cantităţi mari din I, iar cele de „tip conversie I → IV" oferă şi proporţii apreciabile din IV. Din N. Glutinosa verde se pot obţine I, IV şi proporţii mici din II şi V, pe cînd, din planta matură, IV este produsul principal izolabil alături de ceilalţi, în urme. Din N. Glauca, atît din planta verde, cît şi din cea matură, III este principalul compus izolabil.

Este recomandabil, deci, ca înaintea aplicării unui procedeu de extracţie, precum şi după extracţie să se efectueze o analiză calitativă orientativă prin C.S.S. pentru ca să se poată alege soluţiile cele mai bune de lucru, respectiv, pentru a constata prezenţa într-o proporţie mai mare sau mai mică a produşilor secundari.

Cotinina (II) şi Oxinicotina (V) s-au obţinut prin reacţiile „in situ" descrise la partea experimentală.

Compusul II ce se poate obţine uşor şi prin sinteză oxidînd pe I [10] s-a putut realiza şi printr-o reacţie „in situ" ce are la bază fotooxidarea lui I pe linia de start a cromatoplăcii. Reacţia descrisă nu oferă însă randamente mari deoarece după developare se identifică I netransformat în proporţii mari, rezultînd în acelaşi timp şi V în urme, dar şi compuşi dehidrogenaţi în nucleul pirolidinic ce au Rf-ul > Rf I; ei au fost testaţi după eluţie cînd, prin reducere cu Zn + CH_3COOH la cald, refac pe I. Metoda este însă comodă, simplă şi rapidă deoarece permite obţinerea directă a unui „amestec standard" adecvat pentru lucrările C.S.S. calitative (Rf compuşi dehidrogenaţi > Rf I > Rf II > Rf V).

Spre deosebire de II, compusul V se obţine cu randamente aproape cantitative, prin oxidarea, tot „in situ", a lui I (cu H_2O_2 la ~ 50°C) [12]. Metoda este simplă şi rapidă comparativ cu cea prin sinteză, care presupune durată [9].

Dacă I este oxidat „in situ" tot cu H_2O_2 dar, de data aceasta, la temperaturi mai mari (~ 100—120°C) rezultă un amestec format din V + Dioxinicotina (VI) [12]. Compusul VI se departajează, ca valoare Rf, de V numai prin două developări repetate (Rf VI ≃ O), ce nu afectează, însă, rezoluţiile celorlalte substanţe [12] (fig. 4).

Compusul VI este mai puţin semnificativ, practic, comparativ cu V, proveniența sa în diferite probe explicîndu-se, în special, prin oxidări avansate ale lui I şi/sau V, ce pot surveni chiar în timpul prelucrării probelor. De aceea, ţinînd seamă şi de faptul că produşii I, III—V sînt foarte labili (oxidîndu-se rapid în contact cu lumina, aerul, sau prin încălzire), este recomandabil să se evite încălzirile la temperaturi înalte, evaporările de solvent fiind indicat a se face sub vid, iar uscările compuşilor izolaţi, de preferinţă, tot sub vid şi la loc ferit de lumină. De fapt, prezenţa în urme a compuşilor II şi V (fig. 3) poate fi explicată, în multe cazuri, ca urmare a proceselor de oxidare survenite pe parcursul operaţiilor de izolare.

Se menţionează, de asemenea, că produsul V nu poate fi extras (din diferite probe) prin antrenare cu vapori de apă deoarece este greu volatil, în aceste condiţii fiind şi instabil la cald. De aceea, se preferă în situaţiile ce impun acest lucru, o extracţie L/L la rece (varianta 1, schema 1), în continuare luîndu-se precauţiile semnalate.

După cum s-a arătat, C.S.S. preparativă a servit atît pentru izolarea, cît şi pentru purificarea compuşilor. În acest caz, este recomandabil să se lucreze cu silicagel H sau P fără liant sau indicator de fluorescenţă, evitînd astfel impurificarea compuşilor cu substanţele străine eluate şi ele o dată cu acesta, şi care pot stînjeni, în special, determinările spectrale sau pe cele cantitative.

Identitatea compuşilor I—VI discutaţi s-a dovedit atît prin reacţii, oxidări şi reduceri, produşii rezultaţi, identificîndu-se prin C.S.S. cît şi spectral în U.V. (spectrele obţinute fiind identice cu cele citate de literatură [16—19]).

Pentru obţinerea Nicotinei (I)-^{14}C, s-a recurs la extracţia acestui compus (desigur în amestec şi cu I nemarcat) dintr-un tutun de „tip I" căruia i se administrase în procesul de vegetaţie $^{14}CO_2$. În acest scop, s-a apelat la procedeul descris în varianta 1, schema 1, extractul solid brut (reziduul) de bază prezentînd un semnal puternic la un contor G.M., dovedind în acest fel prezenţa compuşilor radioactivi.

Prin C.S.S., după separare s-au identificat I, în proporţii mari, urme din II, V şi alţi compuşi neidentificaţi. După izolare prin C.S.S. preparativă, produşii au prezentat radioactivitate, pusă în evidenţă la contorul G.M. În continuare, prin oxidarea lui I + I — ^{14}C s-a obţinut II + II-^{14}C, V + V-^{14}C şi/sau VI + VI-^{14}C, identitatea lor dovedindu-se după Rf şi prin reacţii. O cromatogramă cu aceşti compuşi a impresionat un film de raze X dovedind în acest fel existenţa produşilor radioactivi în petele ce-i conţineau (a căror apartenenţă a fost în prealabil şi ulterior atribuită în funcţie şi de Rf).

Desigur că, în acest fel, se pot obține și compușii III + III-^{14}C sau IV + IV-^{14}C, procedeul descris fiind mult mai simplu și economic decît cel ce ar viza sinteza lor totală.

A reieșit astfel că tehnica C.S.S. preparativă este adecvată în vederea izolării în stare pură a unor compuși β-piridinici naturali. Combinarea acesteia cu reacțiile „in situ" constituie o modalitate simplă și economică de obținere a unor substanțe unitare sau în amestecuri, necesare ca standarde pentru lucrările cromatografice sau în alte scopuri, posibilitatea realizării unor compuși cu ^{14}C, prin tehnici similare dintr-un material adecvat, sporind și mai mult avantajele procedeului.

Concluzii

Au fost stabilite condițiile experimentale în vederea izolării prin C.S.S. preparativă a unor compuși β-piridinici naturali din specii și soiuri de tutun ce biosintetizează preferențial un compus sau altul.

Reacțiile „in situ" prin C.S.S. permit, în continuare, obținerea altor produși în așa fel, încît, aceste procedee combinate oferă posibilitatea realizării substanțelor standard necesare lucrărilor cromatografice.

Aceleași tehnici s-au utilizat pentru a se obține compușii cu ^{14}C pornind de la un tutun cu Nicotină — ^{14}C, biosintetizată prin administrare de CO_2 în procesul de fotosinteză.

Bibliografie

1. * * * Tobacco alkaloids and related compounds, IV, Wenner — Gren Center, International Symposium series edited by U.S. Von Euler, Pergamon Press, London, New York, 1964.
2. Stedman, L. R., Chem. Rew., **68**, 1968, p. 153.
3. Robert, L. F., Robert, W. H. și Donald, M. W., J. Am. Chem. Soc., **64**, 1942, p. 2 835.
4. Woodward, C. F., Eisner, A. și Haines, P. G., J. Am. Chem. Soc., **66**, 1944, p. 911.
5. Thesing, J., Angew. Chem., **68**, 1956, p. 577.
6. Robert, L. F. și Crawford, J. V., Bull. Soc. Chim. France, 1958, p. 419.
7. Friedhelm, K. și Schulzesteinen, H. J., Ber. deut. chem. ges., **95**, 1962, p. 2 444.
8. Quan, P. M., Karns, T. K. B., Quin, L. D., J. Org. Chem. **30**, 1965, p. 2 769.
9. Pinner, A. și Wolffenstein, R., Ber. deut. chem. ges., **24**, 1891, p. 61.
10. Mc. Kennis, H. Jr., Turnnull, L. B., Bowmann, E. R. și Wada, E., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 3 951.
11. * * * The Alkaloids, chemistry and physiology, I, edited by R.H.F. Manske and H. L. Holmes, Academic Press, New York, 1950, p. 228, 230, 232.
12. Constantinescu, T., Lucrările Inst. Cercet. Proiect. Alimentare București, **11**, 1973, p. 73.
13. Constantinescu, T., Ind. Alimentară, București, **7**, 1969, p. 379.
14. Enache, S. și Constantinescu, T., Farmacia (București), **18**, 1970, p. 149.
15. Baiulescu, G. și Constantinescu, T., Rev. de Chimie București, **25**, nr. 2, 1974, p. 151.
16. Swain, L. M., Eisner, A., Woodward, C. F. și Brice, B. A., J. Am. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 1 341.
17. Frankenburg, W. G. și Vaitekunas, A. A., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 149.
18. Frankenburg, W. G., Gottscho, A. M., Woolender, M. E. și Tso, T. C., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 5 409.
19. Poirier, H. R., Kahler, J. E., și Benincton, F., J. Org. Chem., **17**, 1952, p. 1 437.
20. Constantinescu, T., Pătrașcu, M. și Aniția, N., Ind. Alimentară București, **8**, 1971, p. 466.
21. Constantinescu, T., Ind. Alimentară București, **6**, 1971, p. 330.

▲ ▲ ▲

M. Georgescu, Irina Iordache, R. Lipkovics și Maria Neagoe

DETERMINAREA *n*-PARAFINELOR DIN PETROLURI ȘI MOTORINE PRIN ADUCTARE CU UREE ȘI CROMATOGRAFIERE. I

Deparafinarea produselor petroliere prezintă importanță din ce în ce mai mare pe scară industrială. Primele deparafinări au fost făcute cu scopul îmbunătățirii calității produselor petroliere, scăderea punctului de congelare la motorine și obținerea de *n*-parafine necesare ca agenți de ungere prin separarea *n*-parafinelor grele din uleiuri.

Problema actuală constă în obținerea unor *n*-parafine de puritate ridicată utilizabile ca materii prime petrochimice la obținerea de concentrate de proteine și detergenți biodegradabili. Dezvoltarea acestor industrii consumatoare de *n*-parafine, necesită, printre altele, cunoașterea distribuției pe componenți a amestecului de *n*-parafine utilizate:

$n\,C_{11} - n\,C_{15}$ pentru detergenți biodegradabili;
$n\,C_{15} - n\,C_{23}$ pentru drojdia furajeră.

Principalele surse de *n*-parafine în aceste scopur sînt:

— petrolurile 170—240°C;
— motorinele 220—360°C.

În vederea aprecierii posibilităților de dezvoltare a industriilor consumatoare de *n*-parafine în R. S. România, de importanță deosebită este cunoașterea distribuției *n*-parafinelor din petrolurile și motorinele românești.

Lucrarea de față și-a propus indentificarea și stabilirea conținutului de *n*-parafine, precum și a distribuției acestora în petrolurile și motorinele din țară. Partea I-a a lucrării, prezintă metoda analitică elaborată, care a servit pentru efectuarea determinărilor practice.

În literatura de specialitate, este tratată în numeroase lucrări analitice, metoda de separare a *n*-parafinelor de aromate, olefine și izoparafine [1—6]. Lucrările care determină distribuția pe componenți a *n*-parafinelor din diferite surse petroliere sînt puțin numeroase [7—11] și prezintă inconvenientul de a fi aplicabile la produse grele, care conțin $C_{15} - C_{44}$ [7, 9—11] sau lipsa unor factori de corecție conduce la unele erori posibile [8].

Metoda de determinare elaborată cuprinde două părți distincte:

— separarea prin aductare a concentratului de *n*-parafine din materia primă petrolieră;

— determinarea distribuției pe componenți a *n*-parafinelor prin cromatografierea concentratului de *n*-parafine.

Date experimentale

Separarea prin aductare a concentratului de n-parafină din materia primă petrolieră

Ureea formează cu *n*-parafinele cu catenă mai mare de opt atomi de carbon, combinații cristaline stabile numite aducți, cu ajutorul cărora aceste hidrocarburi pot fi separate. Reacția este favorizată de promotori ca: alcool metilic, alcool etilic, acetonă metil—etil — cetonă, metil — izobutil — cetonă [12]. După filtrarea aductului *n*-parafinele pot fi puse în libertate prin tratare cu apă sau prin extracție cu un solvent.

Natura legăturilor dintre moleculele reactantului și moleculele hidrocarburii nu este pe deplin lămurită. Prin analiză spectrală s-a ajuns la concluzia că formarea combinațiilor cu uree se datorește pătrunderii moleculelor de hidrocarburi în canalele rețelelor cristaline ale reactivului și fixarea lor în aceste canale.

Pătrunderea și fixarea în rețea este condiționată de o corespondență între dimensiunile interioare ale rețelei cristaline a ureei și dimensiunile spațiale ale moleculelor de hidrocarburi.

Proporțiile cantitative între reactanți nu sînt cele stoechiometrice, raportul molar variază cu lungimea catenei hidrocarburii, fiind necesari 0,7—0,8 moli uree pentru fiecare grupă metilenică [15].

Ca metodă de determinare a conținutului total de *n*-parafine din produsele petroliere aductarea cu uree poate fi folosită cu succes. Determinarea distribuției *n*-parafinelor necesită însă cuplarea acestei metode cu analiza cromatografică.

Modul de lucru

Într-un pahar Berzelius se cîntăresc la balanța analitică *a* grame de petrol sau motorină și se introduce apoi paharul într-un cristalizator cu ghiață. Separat se cîntăresc la balanță 1,4 *a* grame de uree, peste care se adaugă 3a ml alcool metilic. Amestecul se încălzește într-o baie de apă la 65°C, pînă cînd întreaga cantitate de uree se solvă în alcool metilic. Soluția de uree în alcool metilic se adaugă sub agitare în porțiuni mici în paharul cu probă, după care se continuă agitarea încă 1 h. După terminarea agitării pasta de aduct se lasă în repaus 1/2 h, apoi se filtrează la vid printr-o pîlnie Büchner.

Pentru înlăturarea izo-și ciclo-parafinelor, aromatelor, nesaturatelor etc. reținute, pasta de aduct se spală în porțiuni mici cu 2a ml toluen, după care se mai lasă în pîlnie circa 10—15 minute, pentru îndepărtarea cît mai avansată a toluenului, folosit la spălare. Aductul se descompune apoi cu 3a ml apă de 80—85°C [13], punînd în libertate stratul organic ce conține *n*-parafine, urme de izo-și ciclo-parafine, aromate, alcool metilic și toluen, după care proba se fierbe pe baia de apă 1 h.

Separate într-o pîlnie de separare, *n*-parafinele în toluen sînt introduse într-un Erlenmayer cîntărit în prealabil, iar din stratul apos se mai fac 1—2 extracții cu circa 0,2a ml toluen, extractul fiind introdus în același Erlenmayer. Final, se cîntărește din nou Erlenmayerul și se notează cu g_1 greutatea stratului organic separat.

Determinarea distribuției pe componenți a n-parafinelor prin cromatografierea concentratului de n-parafine

Metoda constă în determinarea gaz-cromatografică a componentelor din amestecul de *n*-parafine separate prin aductare cu uree. Prezența izoparafinelor și a solventului în acest amestec a impus folosirea unui standard intern.

Aparatură

Cromatograf tip Becker prevăzut cu un sistem de două coloane paralele, dispozitiv de programare a temperaturii cu detector cu dublă flacără de ionizare

Convertor tip 2032 S Becker
Înregistrator Honeywell E_{15} cu scala de 2,5 mV.
Coloane spiralate din oțel inoxidabil: lungimea 3 m; ∅ interior 3 mm
Seringă Hamilton de 1 μl

Reactivi

Fază staționară metil silicon SE — 30
Suport Chromosorb W — HMDS cu granulație 60—80 mesh
Toluen
Azot pur
Hidrogen
Aer comprimat

Condiții de lucru

Temperatura inițială a coloanei 70°C
Temperatura finală a coloanei 300°C
Rația de programare 8°/minut
Debitul gazului purtător 30 ml/minut
Debitul hidrogenului 30 ml/minut
Debitul aerului 300 ml/minut
Viteza de rulare a hîrtiei 600 mm/h.

Modul de lucru

Se cîntăresc la balanța analitică cantitățile necesare de silicon SE-30 și chromosorb W-HMDS pentru a obține concentrația de 3% fază staționară, prin dizolvarea siliconului în toluen sub agitare continuă, pînă la evaporarea completă a solventului.

Coloanele spălate cu acid clorhidric, apă și acetonă sînt umplute cu faza staționară gata preparată și se pregătesc pentru a fi introduse în aparat.

Din stratul organic se separă o porțiune de probă în care se cîntărește standardul intern squalan-hexametiltetracosan în concentrație de 2% față de proba de analizat.

Cromatograful se aduce în regim de lucru și după stabilizarea liniei de zero, cu o seringă Hamilton se introduc 0,95 μl probă în curentul de gaz purtător. Pînă la eluția solventului temperatura termostatului se menține la 70°C, după care temperatura se programează cu o rație de 8°C/minut, pînă la 300°C. Eluția are loc în ordinea temperaturilor de fierbere. Experimental s-au determinat timpii de reținere a căror valoare crește în ordinea creșterii temperaturilor de fierbere (tabela 1).

Tabela 1

TEMPERATURA DE FIERBERE ȘI TIMPII DE REȚINERE AI *n*-PARAFINELOR

Component	Temp. de fierbere °C	Timp de reținere, min	Component	Temp. de fierbere °C	Timp de reținere, min
nC_9	150	3,0	nC_{18}	317	15,9
nC_{10}	174	4,0	nC_{19}	331	17,3
nC_{11}	195	5,1	nC_{20}	345	18,6
nC_{12}	215	6,5	nC_{21}	358	19,9
nC_{13}	234	8,0	nC_{22}	370	21,1
nC_{14}	253	9,6	nC_{23}	382	22,2
nC_{15}	270	11,3	nC_{24}	394	23,2
nC_{16}	286	12,9	nC_{25}	405	24,6
nC_{17}	302	14,5			

În figura 1 se prezintă cromatograma unui amestec etalon, iar în figurile 2 și 3 cromatogramele unui amestec de *n*-parafine separate prin aductare dintr-un petrol, respectiv o motorină.

Calculul rezultatelor

S-au preparat etaloane cu *n*-parafine pure care au fost înregistrate și s-au calculat factorii de răspuns ai detectorului de ionizare cu flacără (tabela 2).

$$f_i = \frac{A_s \cdot C_i}{A_i \cdot C_s}$$

Concentrația *n*-parafinelor din stratul organic analizat cromatografic se calculează după relația:

$$\% C_i = f_i \frac{A_i \; C_s \cdot 100}{A_s (100 - C_s)}$$

unde:

f_i este factorul de răspuns al componentului i față de standard;
A_i — aria maximului componentului i;
A_s — aria maximului standardului intern;
C_s — concentrația standardului intern în % greutate;

Tabela 2

FACTORII DE RĂSPUNS AI *n*-PARAFINELOR PURE DETERMINAȚI EXPERIMENTAL

nC_9	nC_{10}	nC_{11}	nC_{12}	nC_{13}	nC_{14}*	nC_{15}	nC_{16}
0,90	0,93	0,93	0,95	0,95	0,97	0,97	0,99

nC_{17}	nC_{18}	nC_{19}*	nC_{20}*	nC_{21}	nC_{22}
0,99	1,00	1 00	1,00	1,00	1,00

* au fost calculați prin interpolare.

C_i — concentrația componentului i în procente greutate.

Solventul și izoparafinele se determină prin diferență pînă la 100 procente.

Concentrația pe componenți a *n*-parafinelor din proba de petrol sau motorină supusă analizei se calculează cu relația

$$\% = \frac{C_i \cdot g_i}{a}$$

unde:

g_i este greutatea stratului organic separat la aductare în grame;
a — greutatea probei luate în lucru în grame.

Verificarea metodei

Pentru verificarea metodei de analiză cromatografică s-au folosit amestecuri sintetice care au fost analizate cromatografic. Eroarea relativă în % a fost calculată după Y. Lacroix [14] (tabela 3).

Pentru stabilirea erorii finale a metodei de analiză s-au folosit etaloane de diferite concentrații în domeniul concentrațiilor din produsele de analizat. În tabela 4 se prezintă verificarea metodei pe un etalon cu conținut de *n*-parafine foarte frecvent întîlnit în motorinele analizate.

Se constată că metoda prezintă o eroare de minus 4,29 % pentru total *n*-parafine. Erorile pe component variază în funcție de natura componentului și de concentrația acestuia în materia primă. Pentru domeniul de concentrații mai mari de 1% eroarea este de minus 2,71 ÷ 5,70%, pentru domeniul de concentrații de 0,1—1% este de minus 2,07 ÷ 6,78%, iar în domeniul de concentrații de sub 0,1 eroarea maximă este de ± 25%.

Tabela 3

ERORILE PE COMPONENTE ALE *n*-PARAFINELOR CALCULATE DUPĂ Y. LACROIX, PENTRU $n = 6$ și $t = 2{,}571$.

Component	$\overline{X}$	$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\Sigma (\overline{X} - X)^2}{(n-1)}}$	$\sigma_m = \sigma/\sqrt{n}$	$E_r\,\% = \pm \frac{100 \cdot \sigma_m \cdot t_{(n-1)}}{\overline{X}}$
nC_9	1,34	0,077	0,029	5,57
nC_{10}	2,24	0,059	0,022	2,56
nC_{11}	4,43	0,036	0,014	0,80
nC_{12}	2,75	0,072	0,027	2,55
nC_{13}	4,34	0,066	0,025	1,48
nC_{15}	2,57	0,032	0,012	1,20
nC_{16}	3,28	0,051	0,019	1,52
nC_{17}	4,02	0,058	0,022	1 40
nC_{18}	2,51	0,052	0,019	2,02
nC_{21}	0,49	0,012	0,004	2,29
nC_{22}	0,31	0,007	0,003	2,20
nC_{23}	0,56	0,150	0,005	2,65

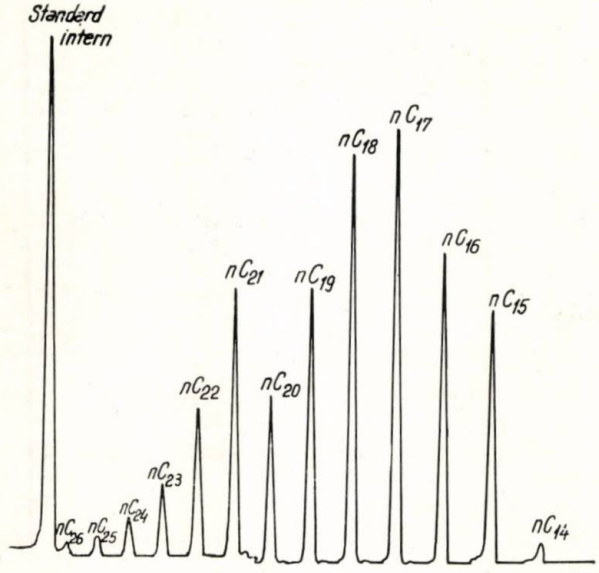


Fig. 1. Cromatograma unui amestec etalon de *n*-parafine

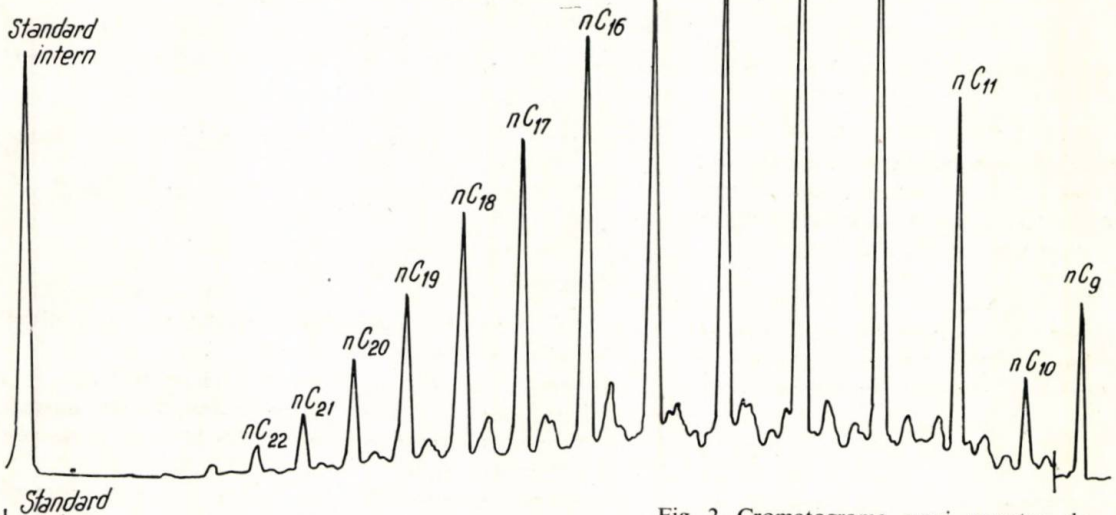


Fig. 2. Cromatograma unui amestec de *n*-parafine separate din petrol.

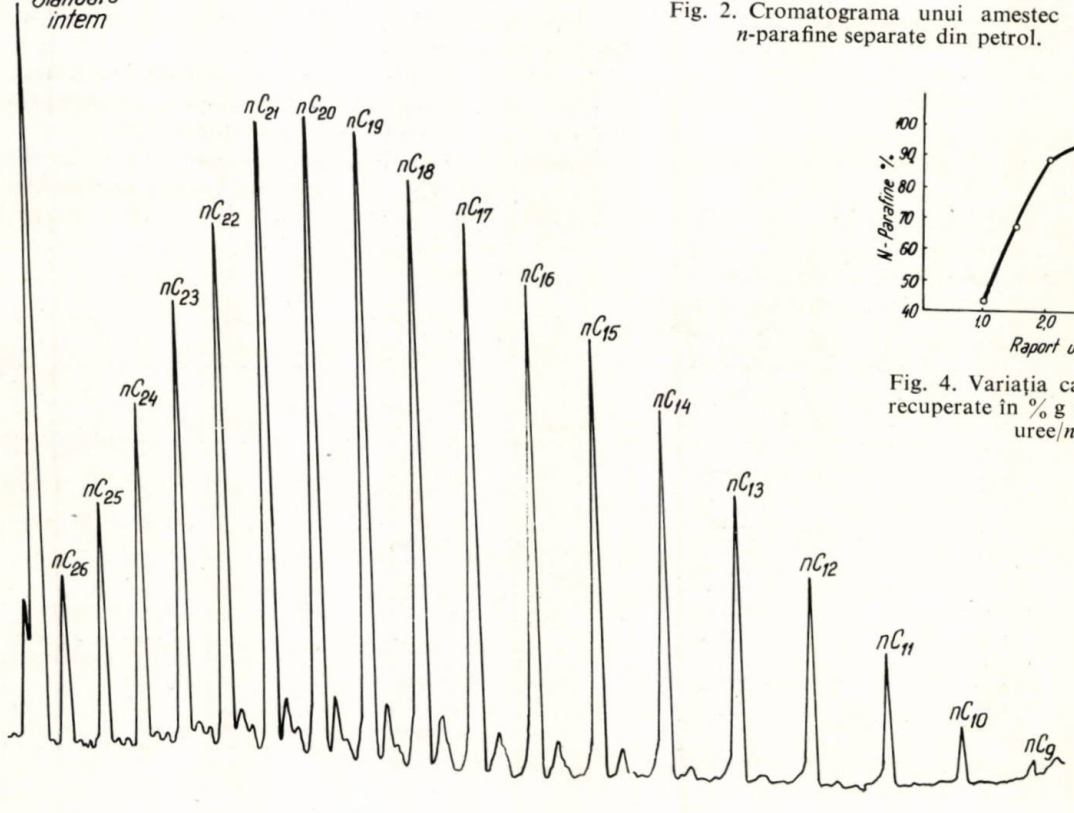


Fig. 3. Cromatograma unui amestec de *n*-parafine separate din motorină.

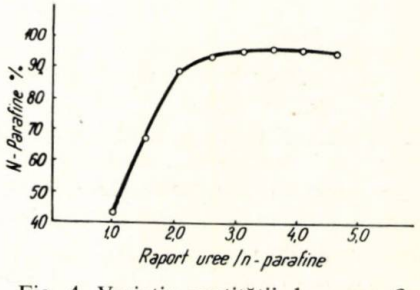


Fig. 4. Variația cantității de *n*-parafine recuperate în % g cu variația raportului uree/*n*-parafine.

Tabela 4

VERIFICAREA METODEI DE ANALIZĂ PE UN ETALON DE 19,62%

Component	Cîntărit g.	*n*-parafine determinate analitic în proba, grame								Recuperare medie %	Diferența față de cîntărit. %
		1	2	3	4	5	6	7	media		
nC_{14}	0,07	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,06	0,07	0,06	85,71	—14,29
nC_{15}	0,80	0,73	0,80	0,77	0,78	0,70	0,76	0,76	0,76	95,00	—5,00
nC_{16}	3,05	2,79	3,00	3,01	3,00	3,01	2,83	2,90	2,93	96,06	—3,94
nC_{17}	4,10	4,40	4,16	4,21	4,14	4,20	4,10	4,19	4,19	95,22	—4,78
nC_{18}	4,39	4,10	4,04	4,19	4,32	4,18	4,03	4,13	4,14	94,30	—5,70
nC_{19}	2,96	2,94	2,88	2,92	2,90	2,91	2,74	2,88	2,88	97,29	—2,71
nC_{20}	1,82	1,69	1,71	1,76	1,78	1,77	1,70	1,69	1,72	94,50	—5,50
nC_{21}	0,97	0,90	0,98	0,99	0,92	1,00	0,90	0,97	0,95	97,93	—2,07
nC_{22}	0,59	0,53	0,60	0,56	0,56	0,50	0,52	0,52	0,55	93,22	—6,78
nC_{23}	0,29	0,29	0,28	0,28	0,31	0,29	0,26	0,29	0,28	96,55	—3,45
nC_{24}	0,16	0,16	0,15	0,16	0,16	0,17	0,15	0,17	0,16	100,00	0,00
nC_{25}	0,08	0,07	0,08	0,09	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	100,00	0,000
nC_{26}	0,04	0,04	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	125,00	25,00
TOTAL	19,62	18,70	18,80	19,07	19,06	19,04	18,22	18,61	18,78		
Recuperare totală %	—	95,31	95,82	97,19	97,14	97,04	92,86	94,85	95,71	95,71	— 4,29

Pentru a determina cantitatea optimă de uree necesară în procesul de aductare, s-a studiat influența raportului uree/*n*-parafine asupra separării *n*-parafinelor dintr-un amestec sintetic (tabela 5, fig. 4).

Tabela 5

INFLUENȚA RAPORTULUI UREE/*n*-PARAFINE ASUPRA RECUPERĂRII *n*-PARAFINELOR

Nr. crt.	*n*-parafine în etalon % g.	Uree / *n*-parafine	*n*-parafine în etalon, determinate analitic % g	*n*-parafine recuperate %
1	19,36	1,03	8,46	43,69
2	19,36	1,54	13,10	67,66
3	19,36	2,06	17,27	89,10
4	19,36	2,58	18,13	93,64
5	19,36	3,09	18,49	95,50
6	19,36	3,61	18,63	96,22
7	19,36	4,13	18,59	96,12
8	19,36	4,64	18,30	94,52

Se constată o creștere însemnată a *n*-parafinelor extrase pînă la un raport de uree/*n*-parafine de 2,06, apoi creșterea continuă lent, ajungînd la valoarea de 96% la raportul de 3,61 și se menține în continuare practic constantă.

Tabela 6

INFLUENȚA RAPORTULUI SOLVENT DE SPĂLARE/*n*-PARAFINE ASUPRA *n*-PARAFINELOR EXTRASE

Nr. crt.	*n*-parafine în etalon % g	Solvent de spălare / *n*-parafine	*n*-parafine în etalon, determinate analitic % g	*n*-parafine recuperat %
1*	29,60	1,68	28,56	96,48
2*	29,60	3,37	28,45	96,11
3*	29,60	5,06	27,45	92,73

* Rezultatele sînt mediile a cîte patru determinări

Pentru a stabili cantitatea optimă de solvent de spălare s-a studiat influența raportului solvent de spălare/*n*-parafine (tabela 6).

Concluzii

S-a elaborat o metodă pentru determinarea distribuției *n*-parafinelor din petroluri și motorine.

Metoda se bazează pe separarea prin aductare a *n*-parafinelor și cromatografierea amestecului separat.

Separarea prin aductare nefiind totală, metoda prezintă erori negative.

Erorile depind în mare măsură de concentrația componentului din materia primă. Eroarea relativă de — 4,29 pentru total *n*-parafine, precum și de — 2,71 ÷ 5,70 realizată pentru componenții majori permite evaluarea cu exactitate satisfăcătoare a potențialelor de *n*-parafine din petroluri și motorine.

Erorile pentru componenții în concentrație de sub 0,1% sînt relativ mari, pot fi însă considerate satisfăcătoare pentru scopul urmărit.

Bibliografie

1. Hepp, H. J., Box, Jr, E. O. și Ray, G. C., Ind. Eng. Chem. **45**, nr. 1, 1953, p. 112.
2. Zimmerschied, W. J., Dinerstein, R. A., Weitkamp, A. W. și Marschorer, R. F., Ind. Eng. Chem. **42**, nr. 7, 1950 p. 1 300.
3. Vîntu, V., Dinulescu, I., Irimescu, I. și Popovici, A., Studii și cercetări de chimie nr. 1—2 Tomul II, 1954.
4. Vasilescu, I. și Focșa, C., Petrol și gaze, nr. 1, 1965, p. 488.
5. Frehden, O. și Lăzărescu, G., Rev. Chim. nr. 7—12, 1962, p. 491.
6. Veselov, V. V., Himia i tehnologhia topliv i masel nr. 1, 1960, p. 47.
7. Marqnart, J. R., Delow, G. B. și Freitas, E. R., Analyt. Chem. **40**, nr. 11, 1968, p. 1 633.
8. Stejaru, D. și Popescu. R., Rev. Chim. (București) **20**, nr. 10, 1969, p. 585.
9. Ludwig, F. J., Analyt. Chem. **37**, nr. 13, 1965, p. 1 732.
10. Johnston, R. L. și Jones, L. A., Analyt. Chem. **40**, nr. 11, 1968, p. 1 728.
11. Postnov, V. V., Gafarova, N. A., Serikov, J. S., Nauruzov, M. H. și Malenko, E. V., Himia i tehnologhia topliv i masel, nr. 4, 1972, p. 15.
12. Batori, I., Himia i tehnologhia topliv i masel, nr. 5, 1960, p. 21.
13. Gurevici, I. L., Ven-Cijen-Ian, Scerbacova, V. A., Himia i tehnologhia topliv i masel nr. 8, 1957, p. 56.
14. Lacroix, Y., „Analyse chimique interprétation des résultats par le calcul statistique" 1962.
15. Creangă, C. L., Curs de chimia țițeiului, Buc., 1962.

PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Noi compuși organo — metalici zero valenți
2. Sinteza primului compus cu legătura xenon — azot
3. Un vast program de cercetare privind utilizarea cărbunilor
4. Unele amănunte privind fabricarea anhidridei maleice după procedeul Mitsubishi Chemical
5. Scurte știri

1. *Trei grupuri de cercetători, independenți unii de alții, au sintetizat compuși organo-metalici zerovalenți necunoscuți. bis-ciclooctadiena de fier a fost obținută la Universitatea din Bristol, bis-benzentitanul la Universitatea din Oxford, iar tri-butadiena de tungsten sau de molibden, la Universitatea din Pennsylvania. În afara importanței deosebite pe care o prezintă din punctul de vedere al cercetării fundamentale, acești compuși sînt foarte promițători și în ceea ce privește industria chimică aplicată. Ei prezintă o activitate catalitică ridicată și se pot utiliza la polimerizarea olefinelor.*

Astfel, lucrările întreprinse de către cercetătorii de la Oxford au arătat că oligomerizarea butadienei este foarte rapidă atunci cînd se utilizează drept catalizator compușii bis-arentitan.

Pentru obținerea acestora, cele trei grupuri de cercetători au utilizat aceeași metodă de bază, și anume: atomii metalelor respective obținuți la presiune foarte scăzută (10^{-4} tori) reacționează cu produșii organici respectivi la temperatură scăzută.

În cazul primului compus sintetizat la Bristol, s-a lucrat astfel: fierul peletizat este încălzit electric la 1 500 °C într-un creuzet de molibden placat cu aluminiu. Creuzetul este apoi pus în contact cu un vas de sticlă de 2 l, răcit la —120 °C. În vas se găsește o soluție 10% de ciclooctadienă în metilciclohexan. În timpul lucrului, vasul se rotește în soluție de răcire cu o viteză de 60 rot/min.

Atomii de fier formați migrează prin peretele vasului și vin în contact cu filmul de soluție organică reactant.

Bis-ciclooctadiena de fier formată, de culoare verde, se dizolvă în metilciclohexan. Pentru purjarea vasului se folosește azot sau orice gaz inert. Produsul finit se purifică prin recristalizare în pentan, cu un randament de 70%. Acesta este foarte reactiv, aprinzîndu-se spontan în aer.

Rezonanța magnetică nucleară și spectrul în infraroșu au fost foarte apropiate de ale compusului corespunzător de nichel.

Bis-ciclooctadiena de fier este mult mai reactivă, întrucît aceasta are numai 16 electroni în jurul metalului, în timp ce compusul cu nichel are 18.

Dacă se înlocuiește jumătate din ciclooctadienă cu liganzi fosfină, se obține un compus de fier mult mai stabil, cu proprietăți catalitice similare cu ale trietilfosfitului de nichel utilizat la fabricarea industrială a 1,4-hexadienei, un component al cauciucului sintetic, din etilenă și butadienă.

2. *Primul compus care conține o legătură xenon — azot a fost sintetizat de către doi cercetători de la Universitatea statului Kansas — S.U.A.*

Pînă în prezent erau cunoscuți compuși stabili ai xenonului, obținuți la temperatură ambiantă, în care acesta era legat fie de oxigen, fie de fluor. La temperaturi scăzute, rezultă produși cu clor și bor foarte nestabili. Pînă în 1962, chimiștii erau în general de acord că xenonul, ca de altfel și celelalte gaze nobile, nu este capabil să formeze compuși din cauza lipsei totale de reactivitate a acestora. Acest lucru a fost infirmat de sinteza xenonhexafluoroplatinatului ($XePtF_6$), *precum și a altor compuși ai gazelor nobile.*

Noul compus sintetizat recent este fluoroxenonimido — bis (sulfurilfluorură), cu formula $[FXeN(SO_2F)_2]$. *Cercetătorii respectivi au decis să folosească, pentru a ataca atomul de azot cu atom de xenon, imido-bis (sulfurilfluorură)* $[N(SO_2F)_2]$, *datorită faptului că această grupare este puternic electronegativă și rezistentă la degradare. Pe baza acestor considerente s-a presupus că se va obține o moleculă stabilă.*

Sinteza noului produs începe cu reacția imido-bis (sulfurilclorurii) $[HN(SO_2Cl)_2]$ *cu* AsF_3 *la 50 °C, pentru a se obține imido-bis (sulfurilfluorura)* $[HN(SO_2F)_2]$.

În continuare, aceasta reacționează cu xenonbisfluorura XeF_2 *la 0°C, în prezența bisfluorbisclormetanului* CF_2Cl_2. *Din această reacție se obține* $FXeN(SO_2F)_2$, *cu un randament de 90%, și acid fluorhidric.*

În condițiile de temperatură respective, descompunerea produsului finit este neglijabilă.

În această sinteză, difluordiclormetanul servește drept solvent și diluant pentru acidul fluorhidric care se formează. Acest lucru este necesar, deoarece acidul fluorhidric concentrat favorizează descompunerea rapidă a produsului finit $[FXeN(SO_2F)_2]$.

La temperatura camerei, fluoroxenonimido-bis (sulfurilfluorura) este un produs alb cristalin, care se descompune lent cu formare de xenon, bisfluorură de xenon și tetra-cis-(fluorosulfuril) hidrazină $[N(SO_2F)_2]_2$.

Prezența legăturii xenon-azot este pusă în evidență de spectrul Raman al produsului respectiv, precum și de spectrul de rezonanță magnetică.

În continuare, cercetătorii studiază posibilitatea conversiei acestui produs la $Xe[N(SO_2F)_2]_2$, *precum și pentru obținerea altor derivați.*

Se așteaptă ca posibilă reacția cu fluoracceptori pentru a forma săruri $[XeN(SO_2F)_2]^+$.

Pe baza rezultatelor de pînă acum, se speră să se sintetizeze și alți compuși cu legătură xenon-azot, cum ar fi $FXeN(CF_3)_2$, $F_4Xe{=}NSO_2F$ *și* $F_5XeN(SO_2F)_2$.

3. *Comitetul NATIONAL COAL BOARD din Anglia a propus Departamentului energiei un program de cercetare detaliat privind utilizarea cît mai eficientă a cărbunilor.*

Acest lucru este de importanță națională. afirmă conducerea comitetului, datorită schimbărilor care au intervenit ca urmare a crizei energiei, declanșată pe plan mondial.

Studiile întreprinse, care vor dura pînă în anul 1980, și pentru care s-au alocat 80 mil. lire, au în vedere îmbunătățirea tehnicii de extragere a cărbunilor, în special automatizarea procesului, precum și continuarea și dezvoltarea cercetărilor privind noi utilizări ale cărbunelui, inclusiv conversia în noi combustibili și produse. În mod special, industria chimică, principală componentă a acestui program, este interesată în rezolvarea, în următorii cinci ani, la scară-pilot și în instalații cu caracter demonstrativ, a problemelor ce urmează și pentru care s-au alocat 40 mil. lire:

— realizarea unei unități de combustie în pat fluidizat cu o putere de 20 MW, pentru a îmbunătăți eficiența unei astfel de instalații de producere a energiei electrice, utilizînd cărbune;

— dezvoltarea unei fabrici de gazeificare care să producă gaz de sinteză din cărbune, ca bază pentru obținerea hidrogenului, gaz natural de sinteză sau metanol;

— realizarea unei instalații-pilot de pirolizăpentru producerea din cărbune a gazului și petrolului;

— dezvoltarea unor fabrici de lichefiere, utilizînd solvenți lichizi și gazoși, pentru a obține extrase de cărbune și produse lichide hidrogenate;

— realizarea unei fabrici de gazeificare care să producă gaze cu putere calorică scăzută;

— producerea și testarea gazelor, combustibili speciali pentru industria metalurgică.

4. *Procedeul Mitsubishi Chemical de fabricare a anhidridei maleice, folosind ca materie primă fracțiunea* C_4 *în loc de benzen, este aplicată într-o instalație industrială cu o capacitate de 18 000 t/an, care lucrează din anul 1970 la Mizushima. Lucrările de cercetare privind noua tehnologie au început în anul 1960 și au avut în vedere, în primul rînd, producerea unui catalizator care să fie adecvat pentru conversia fracțiunii* C_4 *din gazele rezultate la cracarea produselor petroliere, în anhidridă maleică. Aceste gaze sînt un amestec de: butadienă, butenă-1, butenă-2 și i-butenă.*

În acest scop au fost testați, într-un microreactor cu pat fix, peste 500 de catalizatori. Rezultatele cele mai bune s-au obținut cu un catalizator pe bază de oxid de vanadiu.

În perioada 1961—1967, lucrările au fost suspendate datorită cerinței reduse de anhidridă maleică și prețului scăzut al benzenului, materie primă în celelalte procese.

Deşi cercetările au fost conduse iniţial pe un reactor cu pat fix, la reluarea lucrărilor în anului 1967 s-a adoptat, din motive tehnico-economice, un reactor în pat fluidizat.

Instalaţia-pilot pe care s-a definitivat procesul a fost la scara de 1:200, utilizînd un reactor din material plastic transparent.

Se afirmă că nu este necesară o purificare prealabilă a materiei prime, gazele rezultate la cracare putînd fi utilizate direct.

Pentru o utilizare completă a fracţiunii C_4, producţia de anhidridă maleică trebuie asociată cu aceea a cauciucului sintetic, care foloseşte butadiena şi i-butadiena din gazele de cracare, în timp ce 1-butena şi 2-butena sînt convertite în anhidridă maleică.

Avantajele reactorului cu strat fluidizat constau în aceea că se poate recupera eficient căldura de reacţie şi se poate menţine uşor temperatura optimă de lucru.

Catalizatorul folosit este rezistent la otrăvire, are activitate şi selectivitate ridicată şi o durată lungă de folosire.

Gazele folosite ca materie primă se amestecă mai întîi cu aer, astfel ca să se ajungă la o concentraţie cuprinsă între 0,3 şi 10%, în funcţie de activitatea catalizatorului, temperatura de lucru, viteza liniară a acestora în reactor.

Oxidarea la anhidridă maleică are loc la 400—500°C.

Raportul hidrocarbură — aer este foarte important. Cînd acesta este mic, apar reacţii secudare, care diminuează mult randamentul.

Efluenţii gazoşi rezultaţi în reactor sînt mai întîi răciţi şi apoi absorbiţi în turnuri, unde se obţine o soluţie apoasă de acid maleic. Aceasta este apoi deshidratată prin încălzire în secţia de deshidratare, cu formarea anhidridei maleice brute, care este apoi purificată prin distilare în vacuum.

Pe baza experienţei acumulate, se pot proiecta reactoare pentru o capacitate de 30 000 t/an sau chiar mai mare.

★

Studiile întreprinse în Canada de către Fisheries and Marine Service, introducînd cantităţi controlate de azot, carbon şi fosfor în lacurile din nord-vestul Ontariului, au arătat că fosforul produce eutrofieri. Astfel, în lacurile în care s-au dozat cantităţi de azot şi carbon, nu s-a produs o înmulţire a algelor ; aceasta a fost produsă de introducerea de fosfor. Lacul îşi revine din starea de eutrofiere, dacă se stopează adaosul de fosfor. Au fost luate măsuri de interzicere a poluării lacurilor cu fosfor prin deversarea de detergenţi.

Societatea Bell Laboratories a pus la punct o nouă metodă de recuperare a răşinii ABS, pe care apoi o recirculă în proces. Se afirmă că, din cele circa 10 mil. t pe care aceasta le foloseşte la producerea de echipament de telecomunicaţii, se recuperează circa 2,5 mil. t. După noul procedeu, carcasa telefonului este măcinată obţinindu-se pelete ; după aceasta, materialul plastic este separat de bucăţile de metal prezente.

★

În Uniunea Sovietică, în perioada 1971—1972 s-au cheltuit peste 28 miliarde ruble pentru dezvoltarea ştiinţei şi tehnologiei. Numărul de lucrători din acest domeniu de activitate a depăşit un milion de persoane. Un sfert din savanţii din lume sînt sovietici.

★

Fibrele sintetice fabricate din bazalt de către cercetătorii sovietici s-au dovedit a fi foarte rezistente la temperaturi care depăşesc 900 °C. Aceste fibre, puse la punct în cadrul Institutului de cercetări Belichsk din Kiev, au un diametru cuprins între 0,5 şi 1,5 microni şi o densitate în grămadă de 0,016 g/cm³. Aceste fibre moi pot fi uşor filate şi ţesute în instalaţii sau pot fi comprimate sub formă de foi. Ele pot fi folosite la căptuşirea cuptoarelor ca pînze rezistente la temperatură, la filtre, sau ca izolante fonice.

★

Un sistem de spectroscopie cu laser, pus la punct de Bell Telephone, a permis determinarea instantanee a conţinutului de oxizi de azot din stratosferă. Sistemul transmite direct rezultatele la staţia de analiză şi poate măsura pînă la 4 p.p.b., stabilindu-se astfel efectul luminii solare asupra concentraţiei de oxizi de azot. În acest fel s-a elaborat un nou model chimic al stratosferei.

★

O comunicare asupra rezultatelor misiuni Skylab afirmă că aliajele de metale ş cristalele solide sînt mai uniforme ş structural mai perfecte decît cele terestre Cristalele artificiale obţinute în condiţii de gravitate redusă au numai 10—20% imperfecţiuni structurale.

★

A fost pusă la punct o baterie litiu — clor regenerabilă, care lucrează la 425 °C, cu 225 °C mai puţin decît cele precedente. Îmbunătăţirea se datoreşte amestecului eutectic LiF—LiCl—KCl care formează electrolitul. Puterea bateriei de 624 W/kg este satisfăcătoare pentru propulsie auto, dar trebuie rezolvate problemele de coroziune la temperatura respectivă.

Societatea CONSOLIDATION COLA CORP. a studiat la scară-pilot un procedeu nou de transport hidraulic al cărbunelui din mină la suprafaţă, prin pulpare cu apă la presiune înaltă. S-au obţinut rezultate foarte bune la o capacitate de 480 t/h, deşi instalaţia fusese proiectată la 350 t/h. Eliminarea manipulărilor multiple din sistemul convenţional va mări substanţial randamentul şi securitatea minei.

★

În S.U.A., în cadrul programului privind poluarea, s-a pus la punct un procedeu de transformare a celulozei în glucoză cu ajutorul enzimelor. Aceste enzime sînt produse de ciuperca Trichoderma viride *şi sînt specifice pentru celuloză. Se prevede ca în circa 18 luni să intre în funcţiune o instalaţie micropilot cu o capacitate de circa 500 kg celuloză pe lună şi care să furnizeze date pentru o instalaţie-pilot mult mai mare.*

Procedeul oferă noi mijloace de a prelucra deşeurile de celuloză în lupta contra poluării.

★

Se încearcă pentru prima dată la Indiantown — Florida, un procedeu nou de tratare a apelor reziduale, într-o instalaţie cu o capacitate de circa 2 800 m³/zi.

În acest procedeu, denumit Sonozone, undele de înaltă frecvenţă sfărîmă corpurile solide în părţi fine, iar prin expunere la ozon se distrug bacteriile şi viruşii.

★

Izocronciclotronul de 600 Me W al Institutului elveţian pentru cercetări nucleare (SIN) din Villgen a accelerat pentru prima dată protoni la 590 MeV, testîndu-se în acelaşi timp şi deviaţia fasciculului la intensitate mică. Ca preaccelerator s-a folosit un ciclotron spiral. Utilajul, construit după o concepţie nouă, va fi folosit şi la producerea de mezoni, temă cu care se continuă în acest an cercetările fundamentale şi adiacente.

Din comunicarea Institului SIN rezultă că începînd din anul 1978, se vor face încercări de depozitare subterană a deşeurilor radioactive.

★

Comisia pentru probleme ecologice şi poluare (EPA) din S.U.A. a aprobat folosirea DDT pentru combaterea omizii «călugăriţă» în pădurile Statelor Washington, Oregon şi Idaho. Aprobarea s-a dat la cererea Administraţiei forestiere, care a afirmat că nu sînt eficiente alte produse.

În anul 1973, cererea privind utilizarea DDT fusese respinsă, şi ca rezultat s-au pierdut 6 800 ha, iar alte 320 000 ha au fost mai mult sau mai puţin atacate.

▲ ▲ ▲

Am reținut

pentru dumneavoastră

În industria îngrășămintelor fosfatice au apărut pe plan mondial noi creșteri de prețuri ale produselor finite, ca urmare a majorărilor de prețuri ale rocilor fosfatice. Spre deosebire de țiței, unde prețurile oscilează de la o zi la alta, prețul rocilor fosfatice a suferit în cursul anului 1974 două majorări importante, una la 1 ianuarie — anunțată încă din luna noiembrie 1973, și una la 1 iulie, anunțată în luna aprilie 1974. În tabela 1 se indică prețurile fosfaților din Florida în $/t în ianuarie 1974, și în iulie 1974, în funcție de concentrație.

Tabela 1

Concentrația, % TPL	Ian. 1974	Iul. 1974
77/76	30,0	47,50
75/74	27,5	42,0
73/72	25,5	38,0
70/72	24,0	36,0
70/68	22,0	33,0
68/66	20,0	30,0

Din examinarea acestor cifre rezultă că, în decursul unui singur semestru, prețul fosfaților din Florida a crescut cu 50%. O situație similară a avut loc și în cazul altor țări producătoare de roci fosfatice. Astfel, în luna octombrie 1973, prețul fosfaților marocani a crescut de la 15 la 42 $/t, iar de la 1 iulie 1974, prețul acestora s-a majorat la 63 $/t. Această politică de prețuri a fost urmată de toate celelalte state africane producătoare de fosfați. Ca urmare a acestor creșteri masive ale prețurilor materiilor prime, întreprinderile producătoare de îngrășăminte fosfatice au majorat prețul produselor finite. Astfel, prețul fosfatului diamonic a atins 182 $/t, al superfosfatului triplu 138 $/t, iar al acidului superfosforic 330 $/t în vestul Europei. În S.U.A., Agenția Internațională de Dezvoltare AID a oferit 55 000 t de fosfat diamonic la prețuri variind între 348 și 412 $/t.

În afara creșterii prețurilor materiilor prime, producătorii de îngrășăminte fosfatice mai au de suportat și alte cheltuieli suplimentare, care duc la creșterea prețului de cost. În primul rînd, creșterea prețului utilajelor și, ca urmare, a cotei de amortizare, în al doilea rînd, investițiile suplimentare impuse prin noi reglementări pentru a preveni poluarea mediului înconjurător. Conform unor analize recente din ultimii 7—10 ani, costul instalațiilor de îngrășăminte fosfatice a crescut în medie cu 300%.

Toate aceste influențe care au dus și duc în continuare la creșterea prețului îngrășămintelor fosfatice în țările capitaliste au următoarele efecte:

— la consumatori, anul acesta, statistic, va rezulta o reducere aparentă a consumului de îngrășăminte fosfatice, întrucît majoritatea agricultorilor din Europa de Vest și S.U.A., observînd tendința de majorare a prețurilor în 1974, anunțată încă din octombrie 1973, și-au făcut rezerve pentru anul acesta; se consideră că și în următorul an cantitățile preluate de la întreprinderile producătoare vor fi mai mici decît cele efectiv încorporate în sol, întrucît acest îngrășămînt nu se administrează anual în sol și nici nu este levigabil;

— la producătorii de roci fosfatice, situația este inversă, ca urmare a creșterii masive a prețurilor, nejustificate de o creștere corelată a costurilor; producătorii sînt tentați să exploateze mai intens zăcămintele actuale și să înceapă exploatarea a noi zăcăminte. În această situație, se apreciază că, pe plan mondial, în anul 1974, producția de roci fosfatice va spori cu 10 mil. t în raport cu anul 1973, atingîndu-se o producție totală de circa 109 mil. t. Unii experți apreciază că, ținînd seama și de prețuri și de situația creată la consumatori, la sfîrșitul acestui an se vor crea stocuri disponibile de roci fosfatice de cel puțin cîteva milioane tone.

Dinamica creșterii producției de roci fosfatice la principalii producători, pentru anul 1974, este următoarea: în Maroc se apreciază că volumul producției de roci fosfatice va atinge minimum 19,5 mil. t; în Sahara Spaniolă se apreciază că producția va atinge 2,2 mil. t; creșteri importante sînt prevăzute și în Iordania, Siria și Togo; producția de roci fosfatice a Uniunii Sovietice din anul 1974 urmează să crească la 1,5 mil. t; în R.P. Chineză sînt, de asemenea, prevăzute creșteri de ordinul sutelor de mii de tone.

În ceea ce privește comerțul mondial de acid fosforic, acesta s-a caracterizat în anul 1973 prin cereri masive de produse importate în țările vest-europene.

Franța, care a fost cel mai mare importator în 1973 (140 000 t P_2O_5) s-a aprovizionat, în principal, din Tunisia, Mexic, Belgia, Olanda, Spania și Danemarca.

R. F. Germania, a importat circa 100 000 t P_2O_5 în anul 1973, practic aproape integral din Olanda, care este în același timp și importator și exportator de acid fosforic.

În anul 1973, Olanda, deși a exportat peste 100 000 t P_2O_5, a importat circa 70 000 t P_2O_5 din Belgia, Tunisia și, în mică măsură, din Mexic, Spania, Danemarca și Norvegia.

Celelalte țări vest-europene au importat cantități mai mici de acid fosforic. Pe continentul sud-american, cel mai mare importator de acid fosforic a fost Brazilia (circa 20 000 t P_2O_5), care și l-a procurat din Mexic, Spania și S.U.A., urmată de Columbia (circa 10 000 t P_2O_5).

Printre țările exportatoare de acid fosforic, Mexicul deține primul loc, cu peste 160 000 t P_2O_5, exportat din Olanda, India, Brazilia, Franța și alte țări. Exporturi de ordinul a 100 000 t/an P_2O_5 au efectuat Olanda și Tunisia. Alte țări, cu un volum mai redus de export de acid fosforic, sînt S.U.A., Iranul, Israelul, Libanul, Norvegia și altele. Cu toate că în anul 1974 sînt prevăzute importante creșteri de capacități de producție pentru acid fosforic și îngrășăminte fosfatice și cu toate că și producția de roci fosfatice este în continuă creștere, unii experți manifestă semne de îndoială cu privire la folosirea integrală a capacității de producție instalată ca urmare a creșterii atît de importante a prețului îngrășămintelor.

Independent de aceste fenomene și paralel cu acestea, activitatea de cercetare în domeniul îngrășămintelor fosfatice se desfășoară într-un ritm susținut, fiind axată, în principal, pe punerea la punct a unor procedee menite să reducă prețul de cost, care să îmbunătățească calitatea produselor. În acest sens, poate fi menționat și procedeul M.O. (Marchon-Oldbury) de extracție a acidului fosforic cu solvenți. Procedeul IMI prezintă o serie de dezavantaje legate de recuperarea solventului, în principal pe linia consumului de energie. Procedeul M.O. de extracție înlătură aceste dezavantaje și este aplicat de compania Albright Wilson în instalații pentru fabricarea îngrășămintelor concentrate și complexe. În acest procedeu, acidul fosforic brut obținut pe cale umedă este introdus fie într-un reactor cu amestecător, fie într-o coloană cu umplutură, în care este amestecat intim cu un solvent neapos. În această fază, solventul extrage majoritatea acidului fosforic existent, în timp ce majoritatea impurităților ionice rămîn în fază apoasă. După separarea fazei neapoase de faza apoasă, prima este trecută printr-un amestecător cu mai multe trepte și care vine în contact cu o parte din acidul purificat, în soluție apoasă. În această situație are loc o extracție suplimentară a acidului purificat, impuritățile rămînînd în faza

apoasă. Faza neapoasă concentrată în acid fosforic este trecută fie printr-un scruber, fie printr-un vas cu amestecător în amestec cu apa, pentru ca acidul fosforic să treacă din faza neapoasă în faza apoasă. Solventul este recirculat. Solvenţii folosiţi în procedeul M.O. sînt în general, cetone aciclice saturate cu 5—6 atomi de carbon în moleculă, de tipul pentanonelor sau al hexanonelor. Dintre toţi solvenţii experimentaţi, cel mai convenabil s-a dovedit a fi metilizobutilcetona, care are o solubilitate mică în acidul fosforic apos (1—2%) şi formează cu apa un amestec azeotrop cu punct de fierbere coborît, aşa încît cantităţile relativ mici de solvent rămase în acidul purificat să poată fi eliminate cu un consum minim de căldură.

Cele mai bune rezultate experimentale s-au obţinut în cazul folosirii ca acid brut a unui acid fosforic de 28—40% H_3PO_4. În cazul utilizării unui acid de 50—54% P_2O_5 purificarea se face într-o singură treaptă, folosind la extracţie un raport de solvent: H_3PO_4 de 1,2—1,4.

În cazul în care se foloseşte ca materie primă pentru purificare un acid fosforic brut mai diluat (40—42%), aşa cum rezultă din procedeul hemihidrat sau din procedeul hemihidrat-dihidrat, s-au obţinut rezultate bune folosind ca solvent dietilcetona sau metil-*n*-butilcetona. Aceşti solvenţi sînt, însă, mai miscibili decît metilizobutilcetona, iar acidul fosforic purificat rezultă mai diluat, ceea ce în unele cazuri constituie un dezavantaj, mai ales, la transport, aşa încît şi în acest caz se preferă folosirea metilizobutilcetonei. Experimentări numeroase pe instalaţii-pilot au dus la concluzia că, în general, rezultă un acid de 32,5% P_2O_5 în cazul folosirii unei pentanone şi, respectiv, un acid de 40% P_2O_5 în cazul folosirii unei hexanone ca solvent.

Acidul fosforic astfel purificat conţine sub 0,65% SO_3 în cazul în care acidul brut conţinea în medie 1,35% şi sub 100 p.p.m. impurităţi metalice raportate la acid fosforic. Conţinutul în metilizobutilcetonă nu depăşeşte 1,6%. Dacă acidul fosforic purificat este destinat furajării sau industriei alimentare, el trebuie supus unei noi purificări prin concentrare la 61,5—63,5% P_2O_5 şi răcit pînă cînd se separă cristale de acid fosforic hemihidrat. Sulfaţii reziduali existenţi în solvent nu afectează cristalizarea acidului fosforic hemihidrat, conţinutul în sulfiţi al acestui acid sînt sub 500p.p.m. SO_3, iar conţinutul în fier, magneziu şi fluor sînt sub 5 p.p.m.

Pe baza experimentărilor efectuate într-o instalaţie-pilot, compania Albright Wilson a trecut la construirea unei instalaţii de 40 000 t/an acid fosforic purificat, proiectarea instalaţiei fiind făcută de grupul Stone Webster. Instalaţia de acid fosforic purificat va fi pusă în funcţiune în anul 1976. Acidul fosforic rezultat prin procedeul M.O. va fi utilizat la fabricarea fosfaţilor utilizaţi la tratamentele de suprafaţă ale metalelor, în industria alimentară, la ignifugarea textilelor, la tratarea apelor, în industria lacurilor şi vopselelor, a pastelor de dinţi, în industria de medicamente şi în industria cosmeticelor. Pentru mărirea capacităţii de producţie de acid fosforic pe cale umedă la Whitehaven unde se va aplica procedeul de purificare M.O. s-a extins şi instalaţia de acid sulfuric din sulf elementar de la 410 000 la 550 000 t/an.

E.C.N., Nr. 640/1974; Phosporus Potassium Nr. 71/1974.

Producţia de săruri de potasiu a Uniunii Sovietice este în plină dezvoltare. În anul 1965, aceasta a crescut cu 1,3 mil. t K_2O, iar în anul 1970, cu 1,7 mil. t K_2O. În anul 1973 creşterea a atins 1,9 mil. t K_2O. Peste 90% din producţia de săruri de potasiu a Uniunii Sovietice se extrage din două grupuri de mine, şi anume cele de pe valea rîului Kama, aparţinînd Combinatului Uralkali, şi cele din regiunea Pripiat, aparţinînd Combinatului Bieloruskali. Minereurile extrase sînt supuse flotării, pentru a se obţine o clorură de potasiu cu un conţinut minim de 60% K_2O. Prin dezvoltarea exploatărilor în anul 1974, producţia totală de săruri de potasiu va depăşi 7 mil. t K_2O.

Principalele exploatări miniere din Uniunea Sovietică sînt următoarele: Berezhniki 2, cu o capacitate de producţie de 1,5 mil. t K_2O/an, amplasată în bazinul Urali; Berezhniki 3, cu o capacitate de producţie tot de 1,5 mil. t K_2O an. Instalaţia de flotare cu care este dotată această exploatare dispune de o capacitate de prelucrare de 8 mil. t/an minereuri; Berezhniki 4, cu o capacitate de producţie de 2,9 mil. t K_2O/an. Această exploatare este echipată cu cea mai mare instalaţie de flotaţie din lume. Ea deţine, de asemenea, şi o instalaţie de recristalizare pentru valorificarea sărurilor de potasiu din apele reziduale; Soligorsk 4, cu o capacitate de producţie de 1,5 mil. t/an K_2O, pusă recent în funcţiune. Această exploatare este situată în Bielorusia.

În Ucraina sînt mai multe exploatări de săruri de potasiu, dar zăcămintele au concentraţii mai reduse decît cele din celelalte două regiuni menţionate.

Cercetări privind descoperirea unor noi zăcăminte se fac în jurul Mării Caspice şi pe malul rîului Afgan.

Producţia de săruri de potasiu s-a dezvoltat în Uniunea Sovietică, în primul rînd, pentru satisfacerea nevoilor proprii, şi în al doilea rînd, pentru crearea unor disponibilităţi de export. Consumul intern de săruri de potasiu a atins în anul 1972 circa 3,2 mil. t K_2O, iar exportul, peste 1,6 mil. t K_2O. Principalii importatori de clorură de potasiu sînt ţările socialiste din Europa, precum şi Austria, Norvegia, Suedia, Belgia, Olanda şi Anglia.

Consumul de săruri de potasiu pe hectar de teren agricol, în cîteva ţări socialiste, exprimat în kg. K_2O pe an, a evoluat, în perioada 1960—1971, după cum urmează:

	1960	1965	1970	1971
R. D. Germană	77,4	92,1	97,7	101,6
Cehoslovacia	29,6	50,7	68,9	77,0
Polonia	15,3	20,2	53,0	57,1
Ungaria	1,0	1,7	4,1	8,0
Uniunea Sovietică	1,5	3,5	4,7	5,1

În anul 1972, consumul pe hectar de teren agricol a crescut în U.R.S.S. la 6 kg, ceea ce reprezintă 15 kg/ha teren arabil. Cele mai mari consumuri s-au realizat în Republicile Estonia, Lituania şi Letonia (60—80 kg/ha).

În viitor consumul intern al Uniunii Sovietice se va extinde în continuare, paralel cu exportul. În acest sens, se întrevăd exporturi importante de clorură de potasiu în S.U.A., Brazilia şi în alte ţări.

Phosphorus Potassium Nr. 71/1974.

Caprolactama constituie subiectul a numeroase articole publicate recent în revistele de specialitate, în urma unei explozii puternice ce a avut loc la instalaţia de caprolactamă de la Flixborough. Pe această platformă industrială existau în funcţiune, pînă la data exploziei, două instalaţii de caprolactamă, şi anume: una cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an, folosind fenolul ca materie primă, şi a doua cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an, folosind ca materie primă ciclohexanul. Cele două instalaţii aparţin societăţii engleze Nypro, care are 55% capital olandez, aparţinînd grupului DSM, şi 45% capital britanic, aparţinînd grupului Naţional Coal Board.

În instalaţia veche, de 20 000 t/an, fenolul era hidrogenat la ciclohexanol, acesta oxidat la ciclohexanonă, care prin condensare cu hidroxilamină ducea la formarea de ciclohexanonoximă. Aceasta din urmă, printr-o transpoziţie Beckmann în prezenţa oleumului, duce la formarea de caprolactamă. Ca subprodus rezultă 4,5 t sulfat de amoniu pe tona de caprolactamă.

Cea de-a doua instalaţie (50 000 t/an), pusă în funcţiune de Societatea Sim-Chem în luna iunie 1973, includea procedeul HPO, pus la punct de DSM pentru fabricarea ciclohexanonoximei folosind fosfatul de hidroxilamină şi ciclohexanona, obţinută prin oxidarea ciclohexanului într-o singură fază. Motivul principal pentru care a fost introdus procedeul HPO (hidroxilamin-fosfat-oxim) este acela al reducerii cantităţii de sulfat de amoniu numai la cea rezultată din neutralizarea oleumului folosit la transpoziţia Beckmann. În această situaţie, reducerea efectivă de sulfat de amoniu rezultat ca subprodus este de 60%, cantitatea efectiv produsă fiind de 1,8 t/t caprolactamă.

După fotografiile aeriene luate după explozie şi comparate cu cele dinaintea exploziei rezultă că focarul exploziei a fost în zona reactoarelor de oxidare de la vechea şi de la noua instalaţie. Au fost distruse instalaţiile de fabricare a fosfatului de hidroxilamină, instalaţia de fabricare a hidrogenului, a oleumului, depozitele de amoniac, instalaţia de distilare a ciclohexanonei şi centrala termică. În mai mică măsură au fost distruse depozitele de sulfat de amoniu, ciclohexan şi caprolactamă, precum şi instalaţia de solidificare a caprolac-

tamei. O parte din rezervoare nu au fost distruse de explozia propriu-zisă, ci de incendiul care a urmat-o şi care a durat două zile. Experţii afirmă că datorită proporţiilor distrugerilor, nu se pot stabili cauzele exacte ale exploziei, cu atît mai mult, cu cît camerele de comandă ale instalaţiilor au fost şi ele complet distruse. Se apreciază că centrul exploziei au fost oxidatoarele. Deşi condiţiile de oxidare sînt relativ moderate (8—9 at şi 140—160°C în prezenţa naftenatului de cobalt drept catalizator), unul din reactoare nu a putut fi stăpînit. În acest sens s-au emis mai multe ipoteze:

— se consideră că este posibil că sistemul de răcire interioară a reactorului de oxidare, avînd un circuit de freon, s-a fisurat;

— într-o altă ipoteză, se consideră că sistemul exterior de încălzire a reactorului de oxidare s-a avariat prin fisurarea flanşei, şi vaporii inflamabili s-au aprins, incendiul extinzîndu-se în reactor;

— altă ipoteză susţine că o defecţiune a aparatelor de măsură, control şi reglare a dus la introducerea unui exces de oxigen în reactor. Această ipoteză este mai puţin plauzibilă întrucît unii martori la explozie declară că în timpul exploziei s-a degajat un nor de vapori de ciclohexan.

O serie de studii efectuate asupra instalaţiei HPO duc la concluzia că acest procedu prezintă pericole de explozie. Concernul ICI a avut un accident la manipularea ciclohexanului în urmă cu trei ani, la instalaţia de la Teeside, în care vaporii de ciclohexan s-au aprins ca urmare a trecerii unei locomotive Diesel prin apropiere. Ca urmare, s-au luat măsuri de echipare a locomotivelor cu site de oprire a propagării incendiului.

Legat de această explozie, revistele de specialitate au început să publice studii, axate pe măsurile de siguranţă legate de oxidarea ciclohexanului. Printre acestea, se află şi un studiu întocmit de grupul vest-german BASF în anul 1971. În acest studiu se arată că, în fabricarea ciclohexanonei, se manipulează cantităţi mari de ciclohexan la temperaturi şi presiuni ridicate. Datorită acestui fapt şi a pericolului de explozie pe care îl prezintă, aceşti vapori, în contact cu aerul, se iau măsuri speciale pentru asigurarea etanşeităţii instalaţiei şi pentru prevenirea pierderilor de ciclohexan sub formă de vapori. În general, se recomandă a se lua măsuri pentru detectare din timp a vaporilor de ciclohexan, asigurarea unor dispozitive pentru împiedicarea extinderii incendiului de la un utilaj la altul, pentru a face imposibilă aprinderea vaporilor de ciclohexan la pornirea sau oprirea instalaţiei şi echiparea ei cu extinctoare şi opritoare de flăcări; o atenţie deosebită se recomandă a se acorda instruirii personalului, pentru a respecta regulamentul de fabricaţie şi a cunoaşte măsurile ce trebuie luate în caz de incendiu. Limitele de explozie a ciclohexanului sînt foarte mici, cea inferioară 1,2% volum în aer, iar cea superioară 8,3% volum în aer, iar temperatura de autoaprindere este de 260°C. La temperatura de 155°C la care are loc oxidarea şi la presiunea de lucru corespunzătoare, aproximativ o treime din ciclohexanul supus oxidării se volatilizează spontan în contact cu atmosfera. Ca urmare, în proiectarea unor instalaţii de oxidare a ciclohexanului un factor de importanţă primară îl constituie măsurile de prevenire a evaporării în contact cu atmosfera, măsurile de prevenire şi stingere a incendiilor constituind un factor de importanţă secundară. De aceea alegerea materialelor de construcţii pentru reactoare, flanşe, fitinguri, precum şi controlul etanşeităţii instalaţiei montate constituie prima măsură pentru prevenirea exploziilor. În camera centrală de comandă trebuie urmăriţi toţi parametrii principali ai procesului şi, în special, concentraţia în oxigen. Dacă în timpul funcţionării instalaţiei se atinge o temperatură, o presiune sau o concentraţie de oxigen critică, în mod automat trebuie asigurată oprirea pompelor şi a compresoarelor şi întreruptă, instantaneu, continuarea alimentării instalaţiei cu reactanţi. În secţia de oxidare reactoarele pot fi izolate prin compartimente echipate cu vane cu motor, care pot descărca instantaneu conţinutul, în rezervoare mari umplute cu azot. De asemenea, se recomandă introducerea unor guri de apă, care în caz de nevoie pot răci în cîteva clipe masa de reacţie din oxidatoare la o temperatură de sub 50°C, cînd devine lichidă. Echipamentul electric folosit trebuie să fie de tip antiexploziv, pentru a preveni aprinderea vaporilor de ciclohexan. Pentru a preveni răspîndirea vaporilor de ciclohexan şi la alte instalaţii de pe platformă, a cărui echipament electric nu este antiexploziv, se recomandă folosirea unor pînze de apă continue în jurul reactoarelor de oxidare. Apa de răcire folosită la izolarea instalaţiei cu perdele de apă trebuie să aibă 10 at, pentru ca pulverizarea acesteia să se facă sub formă unor mici picături care să antreneze ciclohexanul care scapă şi să-l condenseze. Întreaga instalaţie este astfel concepută, încît poate fi pusă sub o ploaie continuă care se colectează pe placa de beton a platformei pe care este amplasată.

Dar în afara procedeelor ce folosesc ca materie primă ciclohexanul, şi respectiv benzenul, caprolactama se mai realizează şi pornind de la toluen. Procedeul, pus la punct de grupul italian SNIA VISCOZA, prezintă marele avantaj că nu foloseşte amoniac la separarea caprolactamei şi, ca atare, nu produce sulfat de amoniu ca subprodus. Procedeul este aplicat industrial de anul trecut pe o instalaţie amplasată la Manfredonia, în Italia, care dispune de o capacitate de producţie de 80 000 t/an caprolactamă.

Acidul sulfuric folosit este cracat la bioxid de sulf, care este reciclat, iar extracţia caprolactamei din acid sulfuric se face cu ajutorul unui alchilfenol, ca solvent. Fabricarea caprolactamei prin acest procedeu cuprinde trei faze: oxidarea toluenului la acid benzoic, hidrogenarea acidului benzoic la acid ciclohexancarboxilic şi nitrozarea acidului ciclohexancarboxilic la caprolactamă. Oxidarea toluenului la caprolactamă are loc cu ajutorul aerului, în prezenţa unui catalizator de cobalt. Presiunea de reacţie este de 10 at., iar temperatura de reacţie 150—170°C. Cea mai mare parte din căldura rezultată din reacţie este recuperată sub formă de vapori. Toluenul nereacţionat este stripat din masa de lichid din reactor şi reciclat. Acidul benzoic brut rezultat prin oxidarea toluenului este purificat de produsele secundare formate în timpul reacţiei, obţinîndu-se un produs cu o puritate de 99%, cu un randament de 91%. Fracţiunea de impurităţi cu un punct de fierbere mai ridicat ce rezultă la purificare este supusă unei prelucrări pentru recuperarea cobaltului şi apoi incinerată.

Acidul benzoic purificat este hidrogenat în prezenţa unui catalizator de vanadiu pe suport de cărbune activ, cu formare de acid ciclohexancarboxilic, la presiunea de 10 at şi la temperatura de 170°C. Reacţia de hidrogenare decurge în patru reactoare montate în serie, din care primul are un volum mult mai mare. Gradul de conversie la hidrogenare este de 99%. Prin distilarea produsului hidrogenat se recuperează urmele de catalizator antrenat.

Nitrozarea acidului ciclohexancarboxilic are loc cu ajutorul acidului nitrozilsulfuric, care este preparat într-o instalaţie auxiliară. Oxizii de azot realizaţi prin arderea amoniacului cu aer peste o sită de platină sînt absorbiţi în oleum. Produsul astfel preparat conţine 73% acid nitrozilsulfuric ($NOHSO_4$), 2—3% trioxid de sulf liber şi acid sulfuric în exces, acid ce menţine soluţia stabilă.

După amestecarea cu oleum, acidul ciclohexancarboxilic este introdus într-un reactor cu mai multe trepte, în care este introdus acidul nitrozilsulfuric în fiecare treaptă separat. Reacţia de nitrozare are loc la presiunea atmosferică şi la temperatura de 80°C. Masa de reacţie rezultată este diluată cu apă, iar acidul ciclohexancarboxilic nereacţionat este extras cu ciclohexan şi reintrodus în circuit.

Separarea caprolactamei din masa de acid sulfuric se face în procedeele convenţionale prin neutralizarea acestuia cu amoniac, formîndu-se sulfat de amoniu într-un raport de 4,2%/t caprolactamă. Caprolactama sub forma unui ulei se separă prin decantare din soluţia saturată de sulfat de amoniu şi este extrasă întîi cu toluen, şi apoi cu apă. După deshidratare, caprolactama este distilată într-o serie de evaporatoare cu film şi apoi rectificată sub un vid moderat. Produsul finit se prezintă fie sub formă de lichid, fie sub formă de solzi.

În noul procedeu folosit de grupul SNIA VISCOZA, masa de reacţie în care s-a format caprolactama este diluată cu apă şi este introdusă într-o instalaţie de extracţie, în care un alchilfenol este folosit ca solvent. El extrage caprolactama împreună cu impurităţile formate. Acidul sulfuric rămas este amestecat cu un combustibil lichid şi supus unei cracări termice, în cursul căreia impurităţile organice sînt distruse. Bioxidul de sulf rezultat din cracare este folosit la fabricarea oleumului, necesar atît preparării acidului nitrozilsulfuric, cît şi ca mediu de reacţie pentru nitrozarea acidului ciclohexancarboxilic. După spălare, caprolactama extrasă este trecută la distilare, pentru recuperarea solventului, apoi este trecută într-o altă coloană de extracţie cu apă, de unde iese sub forma unei soluţii de 40%, care este supusă unei distilări finale.

Noul procedeu de extracţie, care duce la un consum suplimentar de combustibil, rezolvă, pentru ţările în care desfacerea

sulfatului de amoniu ca îngrăşămînt constituie o problemă dificilă, o soluţie nu lipsită de interes. Consumurile specifice de materii prime şi de utilităţi pe tona de caprolactamă prin procedeul descris sînt următoarele:

Toluen	1,10 t
Amoniac	0,26 t
Sulf	0,05 t
Hidrogen	800 Nm^3
Hidroxid de sodiu	40 kg
Diverse chimicale	11,50 $
Catalizatori	10,80 $
Aburi	2,5 t
Energie electrică	1020 kWh
Apă de răcire	1000 m^3
Combustibil	mil. kcal. 16

Chem. Eng. 15/1974; ECN, 640/1974; 639/1974; Chem. Agl. 2864/1974.

Problema folosirii unor alte proteine în nutriţia umană, în afara celor tradiţionale, devine din ce în ce mai actuală. În principal, cercetările în acest domeniu se axează pe extragerea unor proteine naturale din alte surse nefolosite pînă acum în mod curent în alimentaţia umană sau în furajarea animalelor şi din purificarea acestora de anumite produse toxice. Pînă în prezent s-au făcut cercetări extinse şi au început să fie utilizate în industria alimentară din unele ţări proteine extrase din soia, din seminţe de bumbac, din seminţe de rapiţă, din germene de porumb şi din alte cereale. Dar problemele de tehnologie sînt departe de a fi puse la punct în aşa măsură, încît să asigure o producţie eficientă şi produse acceptabile din punctul de vedere al gustului. Experţii apreciază că dacă pe plan mondial nu se iau măsuri severe de sporire a resurselor de proteine şi de perfecţionare a preparării acestora sub forma unor produse cu gust acceptabil şi atrăgător, omenirea va trece în deceniul al nouălea printr-o criză mai acută decît cea a energiei, prin care trece în prezent. Conform unor calcule preliminare, la sfîrşitul acestui secol necesarul de proteine al omenirii va fi dublu în comparaţie cu cel actual. Privită în ansamblu, problema resurselor de proteine se reduce în mod concret la următoarele grupe principale de produse: făina seminţelor plantelor oleaginoase; proteine din frunze; proteine din făină de peşte; proteine din fiinţe monocelulare.

Dacă în prezent făina de soia ocupă primul loc, cel puţin în S.U.A., ca sursă de proteine, se prevede ca în deceniul următor acesta să fie deţinut de proteinele din fiinţe monocelulare.

În S.U.A. se apreciază că, începînd din anul 1973, cînd consumul de proteine vegetale aromatizate a atins 50 000 t, acesta se va dubla în fiecare an pînă în 1980. După alţi experţi, creşterea va fi mai lentă, iar unele centre universitare consideră că, în anul 1985, din consumul total de carne al Statelor Unite 10% vor fi asigurate de proteine de origine vegetală.

În prezent, proteinele de soia, aromatizate, sub formă de granule, cuburi sau batoane, cu gust de carne de porc, de vacă, de găină sau peşte, au intrat în producţia curentă a unor industrii. Aceste produse conţin minimum 90% proteine. Alte produse mai ieftine, cu un conţinut în proteine de numai 50%, au început să fie folosite în sosuri şi mîncăruri gătite. În cadrul Ministerului Agriculturii din S.U.A. a fost pusă în funcţiune anul trecut o instalaţie de extracţie a proteinelor din făina de seminţe de bumbac, care prelucrează zilnic 110 t seminţe de bumbac, extrăgînd un produs pulverulent, cu un conţinut în proteine de 65%, cu o producţie de 25 t/zi.

În această instalaţie se elimină gazipolul, o substanţă foarte nocivă pentru om. Produsul rezultat se foloseşte la mîncăruri gătite sau la budinci, în amestec cu cereale. De asemenea, datorită marei solubilităţi a acestui produs în apă (99% faţă de 45% cît au proteinele din soia), el este folosit şi sub formă de băuturi răcoritoare, foarte nutritive în amestec cu fructe citrice. Este posibil ca proteinele din seminţele de bumbac să devină în viitorul apropiat principala sursă de proteine de uz uman în ţările în curs de dezvoltare în care se cultivă bumbacul şi în care se resimte o criză acută de proteine. O serie de institute de cercetări din America Centrală au pus la punct metode proprii pentru eliminarea gazipolului, prin transformarea acestuia, prin adaos de ioni de fier, în compuşi netoxici.

În ceea ce priveşte extragerea proteinelor din seminţele de rapiţă, în Canada, în anul 1976, se va pune în funcţiune o instalaţie cu o capacitate de producţie de 5000 t/an proteine 65%. În cazul rapiţei, ca şi în cazul bumbacului există glucozinolaţi toxici, care trebuie eliminaţi. În Texas şi în Mexic se studiază prepararea de proteine din seminţele de floarea-soarelui, care sînt bogate în metionină, dar sărace în lisină.

Spre deosebire de toate aceste resurse, proteinele obţinute prin culturi de organisme monocelulare prezintă marele avantaj că au o viteză de dezvoltare de cîteva ore, în loc de cîteva luni, ca în cazul plantelor, iar producţia acestora nu este condiţionată de climă sau de o suprafaţă de teren agricol. În plus, calitatea acestora este superioară celor de origină vegetală. Cu toate acestea, extinderea producţiei de astfel de proteine nu este pe măsura posibilităţilor. Această situaţie se datoreşte, pe de o parte, existenţei unor compuşi poliaromatici cancerigeni în motorină, care nu pot fi extraşi în întregime din masa proteică, iar pe de altă parte, datorită faptului că nu s-a putut elimina total mirosul şi gustul de hidrocarburi. Se pare că acest impas va fi depăşit, în sensul că se vor folosi în condiţii economice alte materii prime, ca: metanolul, etanolul, acidul acetic, amidonul, zaharidele sau celuloza. Conţinutul excesiv de acizi nucleici, respectiv de azot neproteic, trebuie, de asemenea, limitat în cazul utilizării lor în nutriţia umană. În anul 1975, în S.U.A. va fi pusă în funcţiune o instalaţie de 5000 t/an drojdie Torula, folosind ca materie primă etanol din etilenă, pe baza unui procedeu pus la punct de compania Amoco. Compania Du Pont deţine un pilot cu o capacitate de producţie de 150 t/an proteine din fungii ce se dezvoltă pe melasă sau pe alţi hidraţi de carbon. Cercetări pe linia obţinerii de proteine cu ajutorul microorganismelor se mai fac în S.U.A. de compania Westle, de laboratoarele armatei, precum şi în numeroase universităţi.

Chem. Eng., Nr. 16/1974, ECN, 646/1974.

* * *

În Siberia răsăriteană, la Norilsk, la circa 30 km de cercul polar, se va realiza în următorii trei ani un mare combinat siderurgic de cupru—nichel, cu o capacitate anuală de 200 000 t metal. Acesta se va realiza în cooperare cu două mari firme specializate din Finlanda, care livrează echipamentul cheie.

Investiţiile se ridică la 1,5 miliarde mărci finlandeze.

★

Uniunea Sovietică a planificat realizarea unui mare combinat care să producă alumină, o topitorie de aluminiu şi un laminor, pe care îl va realiza prin colaborare cu Kaiser Industries. Se are în vedere ca amplasament fie Krasnoyarskul, fie regiunea de nord a Kazahstanului. Se pare că va fi aleasă prima localitate, deoarece aici se găseşte cel mai mare baraj din lume şi pot fi amplasate trei mari topitorii.

★

În vederea satisfacerii necesarului de clor şi clorat de sodiu pentru Fabrica de celuloză de la Monstaganen — Algeria, Societatea Sonic a încheiat un contract cu firme de specialitate din Milano, privind livrarea la cheie a unei instalaţii de electroliză a clorurii de sodiu, cu o capacitate zilnică de 36 t clor, şi a unei instalaţii de clorat de sodiu, de 6 t/zi. Instalaţia de clor va fi echipată cu celule cu mercur fabricate de Oronzio de Noia, iar cea de clorat, cu electrozi dimensionali stabili.

Darea în funcţiune este prevăzută pentru primăvara anului 1976.

Societatea Uhde construieşte în Anglia, la Belfast, pe bază de contract privind engineering-ul, echipamentul şi darea în funcţiune, o fabrică de acid azotic cu o capacitate de 400 t/zi acid 100%. Trebuie remarcat faptul că instalaţia va lucra cu un conţinut foarte scăzut de NO_x în gazele reziduale. Fabrica urmează a fi gata la sfîrşitul anului 1975.

★

În Italia se dezvoltă fabricarea acidului sulfuric din gazele rezultate din industria metalurgiei neferoase.

Astfel, prin realizarea Combinatului electrometalurgic de la Gela — Sicilia de către Societatea E G A M, se vor obține, pe lîngă cupru și zinc, și 660 000 t/an acid sulfuric.
Acest combinat, a cărui capacitate nu a fost definitivată, va fi în orice caz mai mare decît cel construit în anul 1973 la Porto Vesme — Sardinia, care produce anual 65 000 t plumb, 40 000 t zinc și 450 000 t acid sulfuric.

★

Cantitatea de clorură de sodiu obținută din apa de mare în Brazilia a fost în anul 1973 de 2,6 mil. t, urmînd să crească în anul 1974 la 3 mil. t și în anul 1975 la 3,3 mil.t.
Pentru 1974 s-a prevăzut următoarea utilizare a acestei cloruri:

	mii t
Hrana oamenilor	355
Fabricarea NaOH și Na_2CO_3	680
Industria alimentară	154
Zootehnie și activități adiacente	930
Conservant	88
Industria cauciucului sintetic și farmaceutică	34
Fabricarea gheței	41

Cea mai mare parte a producției se realizează în statul Rio Grande do Norte.

★

Cu ajutorul tehnic al firmei Power Gas s-a construit și s-a dat în funcțiune în Zambia, la Chingola, o instalație pentru extragerea cuprului din minereuri sărace. Ca dizolvant pentru cupru se folosește o substanță organică, și anume 2-hidroxi-benzofenonoxima, furnizată de Societatea General Mills Inc. Cuprul este apoi extras din dizolvant cu acid sulfuric 15% și apoi separat electrolitic.
Se intenționează să se extragă cuprul direct prin reducerea cu hidrogen.
Prin noua instalație, capacitatea de producție de la acest combinat a crescut de la 106 000 la 190 000 t/an.

★

Societatea spaniolă Dow-Unquinesa construiește, în cadrul Combinatului de la Bilbao, o instalație, care urmează să fie gata în anul 1976, pentru producerea unui insecticid nou, comercializat sub denumirea de „DURSBAN".
Din punct de vedere chimic este vorba de esterul acidului 0,0-dietil-o(3, 5, 6-triclorpiridil-2-)-tiofosforic.
Valoarea producției, din care peste 90% vor fi exportate, este de 1,5 miliarde pesetas (65 mil. DM).

★

La Puertollana — Spania, Întreprinderea de Stat pentru rafinării și petrochimie EMPRESA NACIONAL CALVO SOTELO, va construi, pe lîngă fabrica de benzen, încă alte două instalații, și anume una pentru obținerea nitrobenzenului, cu o capacitate anuală de 10 000 t, și alta pentru anilină, de 7 500 t/an. Ambele produse se fabrică în Spania în cantități foarte reduse. Intrarea în funcțiune va avea loc în anul 1975.

★

La Ypsonas, lîngă Limassol — Cipru, Societatea Minas Chem. Ind. construiește cu ajutorul tehnic al Republicii Democrate Germane un mare complex chimic, care va costa peste 20 mil. dolari. Acesta se va realiza în două etape. În prima se vor construi fabricile de: hidroxid de sodiu, clor, acid sulfuric și compuși de sodiu, iar în cea de-a doua se vor monta unele instalații pentru obținerea de materii intermediare necesare în industria de detergenți, farmaceutică, materiale plastice și îngrășăminte. Intrarea în funcțiune va avea loc la sfîrșitul anului 1976.

★

Instalația de fosfat dicalcic furajer de la Subotica — Iugoslavia își va mări capacitatea de producție de la 10 000 la 50 000 t/an. Construcția noii capacități de 40 000 t/an a început încă în 1974 și urmează să fie gata în 1976. Investițiile se ridică la 60 mil. dinari (circa 37 mil. dolari).
Societatea Hemijska Industrija Zorka este pînă în prezent singurul producător jugoslav de fosfat dicalcic pentru hrana animalelor.

★

În Japonia, la Naoetsu, la sfîrșitul anului 1975 va intra în funcțiune prima instalație industrială de oxiclorurare a metanului, care aplică procedeul Transcat, cu obținerea directă a produșilor respectivi. Metanul reacționează cu clorul în prezența unui catalizator, a cărui natură nu a fost dezvăluită, rezultînd un amestec de clorură de metil, clorură de metiliden, cloroform și tetraclorură de carbon, care apoi se separă. Instalația va avea o capacitate anuală de 30 000 tone derivate clorurate.

★

La Huelva — Spania, societatea „Fosforica Español", a dat în funcțiune cea de-a treia linie de fabricație, care produce anual 300 000 t H_2SO_4 și 100 000 t P_2O_5. Aici se fabrică în total 900 000 t/an H_2SO_4 și 300 000 t/an P_2O_5. Fabricile de acid sulfuric au fost realizate prin cooperare cu firma Lurgi, iar cele de acid fosforic cu firma belgiană Coppée — Rust.

★

Societatea Montedison a dublat la 40 000 t/an capacitatea instalației de toluen di-izocianat (TDI) de la Porto Marghera, singura de acest fel din Italia. Pînă în 1976, va realiza, de asemenea, la Brindisi, o fabrică de metilen-bis-4-fenildiizocianat (MDI), cu o capacitate de 30 000 t/an. Investițiile pentru această instalație vor fi de 25 miliarde lire.
Toluen diizocianatul se fabrică după procedeul Allied — Chemical, iar metilenfenil-diizocianatul, după procedeul I.C.I.

★

Il Gas Integrale (I G I) din Milan, construiește, o mare instalație pentru recuperarea SO_2 din gazele reziduale de la fabrica de acid sulfuric de la Gela, cu o capacitate anuală de 260 000 t. Debitul orar de gaze este de 70 000—90 000 $N/m^3/h$.
Procedeul aplicat, pus la punct de IGI în colaborare cu Struthers — Wells Corp. din S.U.A., constă în absorbția SO_2, într-o soluție de sulfit — bisulfit de amoniu, care apoi este trecută la cristalizarea sulfatului de amoniu. Aici are loc corecția acidității prin adaos de acid sulfuric. SO_2 degajat se recirculă în proces. Sulfatul de amoniu obținut se utilizează ca îngrășămînt. Conținutul de SO_2 din gaze scade la sub 50 p.p.m., ceea ce duce la o recuperare de peste 99%.

★

Datorită noilor tehnologii și creșterii prețurilor, Puerto Rico își dezvoltă industria extractoare de nichel. Prezența nichelului era cunoscută mai de mult, dar conținutul de 12% Ni era prea mic pentru a putea fi extras în mod rentabil. Acum noile tehnologii permit prelucrarea unor minereuri sărace, cu un randament de peste 90% și la un preț de circa 2,8 dolari kilogramul. Zăcămintele se găsesc în zona Cabo Roja și se apreciază că sînt de circa 90,5 mil. t.

★

La Guayana — Porto Rico — se realizează, în colaborare cu Phillips Petroleum, o fabrică de *p*-xilen, care va costa 35 mil. dolari. Instalația va produce anual 155 mil. t.
Intrarea în funcțiune va avea loc la sfîrșitul anului 1977.

★

Societatea americană KERR — MC GEE își va dubla producția de bioxid de titan la 100 000 t/an, prin construirea unei noi fabrici de pigmenți la Mobile — Alabama, care va costa 100 mil. dolari. Tot aici se va realiza și o instalație de convertire a ilmenitei naturale în rutil sintetic, cu o capacitate anuală de 110 000 t. Darea în funcțiune va avea loc în anul 1976.

▲ ▲ ▲

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Spectrele de absorbţie electronică şi structura complecşilor fierului bivalent în topituri de sulfaţi. Au fost obţinuţi o serie de compuşi complecşi ai fierului bivalent în topituri de sulfaţi normali şi acizi (NH_4HSO_4, $KHSO_4$, Li_2SO_4, K_2SO_4, Na_2SO_4) şi s-au studiat structura şi caracteristicile complecşilor cu ajutorul spectrelor de absorbţie electronică. S-a stabilit că în topiturile de bisulfaţi, formarea complexului coordinat octaedric $[Fe(HSO_4)_3]^-$ duce la descompunerea HSO_4^- în $S_2O_7^{2-}$ şi H_2O. S-a emis o ipoteză despre formarea unui complex tetraedric deformat al fierului bivalent în topiturile de sulfaţi.

Volkov, S. V. şi Bureak, I. T., Teor. Experiment. Him. — Kiev, **10**, nr. 4, iul. — aug. 1974, p. 523—528.

Spectroscopie de absorbţie Roentgen la molecule libere. Se descriu progresele metodei spectroscopiei de absorbţie Roentgen, recent aplicată la problemele chimice, care poate furniza informaţii despre distribuţia de sarcini, configuraţia electronică, geometria şi caracteristicile energetice şi spaţiale ale orbitalelor molecular libere. Se pot de asemenea, determina parametri ai radicalilor (stabilitate, lungimi de legături, potenţiale de ionizare, energii de activare) diferind cu o sarcină nucleară în plus a unui atom de a moleculelor corespunzătoare. Problema experimentală dificilă este cea a sursei de lumină, care trebuie să furnizeze cuante de 30—50 eV, corespunzînd unor lungimi de undă de 400—200 Å (radiaţii Roentgen noi sau XUV).
Se dau bazele teoretice ale tehnicii şi se descriu exemple de aplicare. Lucrarea are 70 de referinţe bibliografice.

Schwartz, W. H. E. Angew Chem. **86**, nr. 14 iul. 1974, p. 505—516.

Cercetarea schimbului ionic în xerogelul de fosfat de aluminiu prin metoda gama - spectroscopiei de rezonanţă. În ultimii ani se acordă o deosebită importanţă problemei obţinerii unor noi tipuri de schimbători de ioni, adsorbanţi şi polimeri anorganici. Un material cu proprietăţi interesante îl constituie gelul de fosfat de aluminiu, ale cărui particule sînt acoperite la suprafaţă cu grupe hidroxil legate, probabil, de atomi de aluminiu şi de fosfor. S-a stabilit că pe suprafaţa poroasă a particulelor de fosfat de aluminiu, se pot introduce ioni de Fe^{3+}, în urma procesului de schimb ionic cu grupele hidroxilice superficiale. Cercetarea spectrelor de rezonanţă ale fosfatului de aluminiu tratat cu fier a arătat că ionii de Fe^{3+} se localizează în centre de schimb ionic.

Placinda, A. S., Certof, V. M., Suzdalev, I. P., Makarov, E. F., Tiutiunnik, R. S. şi Neimark, I. E., Teor. Experiment. Him. — Kiev, **10**, nr. 4, iul. - aug. 1974, p. 549—552.

Cinetica oxidării etilbenzenului în acid acetic folosind bromură de cobalt drept catalizator. S-a studiat cinetica oxidării etilbenzenului cu oxigen molecular în mediu de acid acetic cu folosirea drept catalizator a bromurii de cobalt. Procesul este caracterizat de existenţa a două trepte; în prima treaptă cataliza decurge datorită formei ionice a bromului, în cea de a doua, datorită bromului legat organic. În treapta întîia reacţia de oxidare decurge ca o reacţie de ordinul întîi faţă de cobalt; viteza de reacţie nu depinde de concentraţia oxigenului în gaz. În treapta a doua o pondere însemnată în viteza globală a procesului o au reacţiile de oxidare, catalizate de bromul legat organic şi acetatul de cobalt în absenţa adaosurilor cu brom. Se dau curbele cinetice ale reacţiei de oxidare a etilbenzenului cu bromura de cobalt la 80°C: formarea compuşilor peroxidici, consumul ionilor de brom, consumul etilbenzenului, formarea acetofenonei şi metilfenilcarbinolului. Se prezintă influenţa condiţiilor de efectuare a reacţiei asupra vitezei de oxidare a etilbenzenului. Se fac consideraţii asupra mecanismului de reacţie. Se presupune că procesul are loc în principal fără apariţia radicalilor liberi în soluţie.

Sapunov, V. N., Digurov, N. G., Seliutina, E. F., Zolotareva, L. K., Lebedev, N. N., Kinetika i Kataliz. **XV**, nr. 3, mai—iun. 1974, p. 610—616.

Comportarea catalizatorilor de vanadiu în timpul oxidării bioxidului de sulf. Se urmăresc modificările în comportarea catalizatorilor de vanadiu în timpul oxidării SO_2 în condiţiile reacţiei iniţiale efectuate adiabatic. Oxidarea SO_2 apare în mod esenţial ca o reacţie topochimică. La apropierea de condiţii izoterme ale sintezei (concentraţii volumare reduse de SO_2), stabilitatea catalizatorului creşte. Drept catalizator pentru reacţia adiabatică de strat sînt necesari corpi macroporoşi alcalini care să poată furniza topitura catalitică activă din straturile profunde. În masa de catalizator (în strat fix) are loc un transfer de masă în direcţie inversă fluxului de gaz de reacţie.

Wolf, F. şi Haase, R. Chem. Tech. (Berlin) **26**, nr. 7, iul. 1974, p. 400.

Studiul catalizei cu fosfaţi de metale. II. Un studiu cinetic al dehidrogenării 2-propanolului pe catalizator de fosfat de cadmiu şi cercetarea caracterului acid-bază al catalizatorului. A fost studiată dehidrogenarea 2-propanolului la acetonă pe un catalizator de ortofosfat de cadmiu într-un reactor tubular, la presiune atmosferică. Catalizatorul a fost calcinat în prealabil la circa 400°C, timp de patru ore, într-un curent de aer. Pentru a urmări activitatea catalizatorului, în timpul reacţiei s-au adăugat 0,067 mol/l piridină, acid tricloracetic, acid monocloracetic şi acid benzoic. S-a constatat că piridina nu are nici o influenţă, pe cînd acidul tricloracetic otrăveşte complet catalizatorul. Dehidrogenarea 2-propanolului la acetonă este împiedicată şi prin adăugarea de acid monocloracetic sau acid benzoic, deşi vitezele de otrăvire a dehidrogenării sînt uneori diferite decît în cazul acidului tricloracetic. Aceasta dovedeşte că centrele active ale catalizatorului pentru reacţia de dehidrogenare sînt bazice.

Nozaki, F. şi Ohta, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **47**, nr. 6, iun. 1974 p. 1 307—1 310.

Studiul interacţiunii propenei şi propanului cu un catalizator de molibdat de Bi, cu ajutorul metodei de cromatografie de gaz. A fost studiată absorbţia propenei şi propanului pe un catalizator de molibdat de bismut (raport Bi/Mo = 1) pe suport de SiO_2, în domeniul de temperaturi 60—200°C, folosindu-se în acest scop o tehnică de cromatografie de gaze. Suprafaţa specifică a catalizatorului, măsurată cu metoda BET, a fost 70 m^2/g. S-a constatat că în tot domeniul de temperaturi, propanul a fost adsorbit fizic cu o căldură de adsorbţie de —5,5 kcal/mol. În cazul propilenei, însă, adsorbţia s-a efectuat diferenţiat pe patru domenii de temperaturi: pînă la 90°C adsorbţia este numai fizică, în domeniul 90—130°C are loc o chimiosorbţie, cu o foarte mică viteză de desorbţie; între 130 şi 200°C se produce, de asemenea, chimiosorbţia, dar cu o viteză foarte mare de desorbţie; peste 200°C are loc oxidarea propenei adsorbite. Rezultatele obţinute sugerează că adsorbţia chimică a propenei între 90 şi 200°C poate fi considerată ca etapa intermediară de formare a acroleinei. Totuşi, pentru a obţine date de chimiosorbţie pură a propenei, adsorbţia trebuie efectuată între 90 şi 130°C, deoarece peste 130°C propena adsorbită ar putea să înceapă să se oxideze la acroleină care şi ea poate fi chimiosorbită şi, deci, să mascheze adsorbţia propenei.

Trifiro, F., Chem. Ind. (Milano), **56**, nr. 8, aug. 1974, p. 541—543.

Studierea stabilităţii funcţionării catalizatorilor sintezei în fază de vapori a clorurii de vinil prin hidroclorurarea acetilenei. În scopul obţinerii de date privind mecanismul reacţiei şi stabilirii legăturii existente între proprietăţile de chimiosorbţie a catalizatorului şi stabilirea funcţionării lui s-au studiat stadiile de adsorbţie a reactanţilor pe o serie de cărbuni activi şi catalizatori, preparaţi pe baza acestora.
Se dau: izotermele de adsorbţie a acetilenei la 100—150°C, adsorbţiei HCl la 50—200°C. Se prezintă: repartiţia porţiunilor din suprafaţa suportului şi catalizatorului după energia de adsorbţie a acidului clorhidric de către acetilenă; repartiţia porţiunilor din suprafaţa catalizatorului după energia de adsorbţie a acetilenei; repartiţia suprafeţei specifice a porilor după diametrul efectiv; dependenţa fracţiunilor de suprafaţă ocupate de $HgCl_2$ şi a suprafeţei dezactivate de mărimea suprafeţei specifice a porilor.
Datele obţinute, privind dependenţa stabilităţii catalizatorilor

de proprietăţile de suprafaţă a suporturilor de bază de cărbune, permit explicarea mecanismului dezactivării catalizatorilor.

Grinberg, S. B., Kurliandskaia, I. I., Flid, R. M., Atașov, A. A., Paşinţeva, R. M., Tregher, I. A. şi Djagaţpanian R. V., Him., Promîşl., nr. 6, iun. 1974, p. 410—413.

Studiul electronografic al structurii şi compoziţiei de fază a catalizatorilor de nichel scheletaţi. S-au studiat prin diverse metode catalizatorii formaţi prin atacul cu hidroxizii alcalini ai aliajelor binare Ni-Al şi ternare Ni-Me-Al.

Se descriu structurile şi compoziţia de fază a produselor rezultate de la compuşii intermetalici: $NiAl_3$, Ni_2Al_3, $NiMo_5Al_{10}$ şi aliaje Ni-M-Al (unde M este Mo, W, Cr şi Fe) folosind metoda electronografică.

Din $NiAl_3$ se formează nichel, iar din Ni_2Al_3 în intervalul de temperatură 50—200°C se obţin diferite faze Ni, Ni_2Al_3, γ-AlOOH, β-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$.

Au fost identificate în catalizator forme hidratate de Al_2O_3. În produsele rezultate după atacul cu hidroxid a $NiMo_5Al_{10}$ au fost găsiţi molibden şi oxizii acestuia MoO_3, MoO_2 Mo_5O_{26} şi MoO_3.

Aliajele cu adaosuri de Mo, W, Fe, Cr conţin pe lîngă nichel, după atacul cu hidroxid Mo_2O_3, α-Fe, γ-$Fe_2O_3.H_2O$, Fe_3O_4, γ-Al_2O_3 şi alţi oxizi de aluminiu.

Talipov, G. S., Nalibaev, T. N., Fasman, A. B., Sultanov, A. S., Kinetika i Kataliz, **15**, nr. 3, mai-iun. 1974, p. 744—750.

RADIOCHIMIE

Sinteza radiochimică a amino-acizilor din amestecuri gazoase de CO_2, NH_3 şi CH_4 în prezenţa silicagelului. S-a cercetat procesul de sinteză radiochimică a amino-acizilor, prin iradierea unui amestec echimolecular de CO_2, NH_3 şi CH_4, în prezenţa silicagelului cu o suprafaţă specifică de 600 m^2/g. Iradierea s-a efectuat cu doze variabile de raze γ, la temperatura ambiantă. S-a stabilit prin electroforeză şi analiză cromatografică că în urma iradierii s-au format 13 amino-acizi şi că în prezenţa silicagelului randamentul procesului creşte.

Karteli, N. T. şi Strelko, V. V., Teor. Experiment. Him. — Kiev, **10**, nr. 4, iul.—aug. 1974, p. 556—558.

INGINERIE CHIMICĂ

Cercetarea procesului de separare continuă a amestecurilor de schimbători de ioni în strat fluidizat orizontal. Filtrele cu amestecuri de schimbători de ioni (anioniţi şi cationiţi) cu regenerarea exterioară a schimbătorilor de ioni, se utilizează din ce în ce mai mult în industriile chimică, energetică şi minieră, prezentînd o serie de avantaje faţă de instalaţiile cu regenerare interioară. Se prezintă un nou tip de separator pentru amestecul de schimbători de ioni, în care separarea cationului de anionit se realizează în strat fluidizat orizontal, într-un lichid greu.

Se arată modul de calcul al separatorului.

Arkacenkov, A. D. şi Verteşev, M. S., Izv. Vîşih Ucebn. Zavadenii Him. i Him. Tehnol., **17**, nr. 7, 1974, p. 1 090—1 093.

Folosirea unei proceduri neliniare, în trepte, pentru construirea unui model cinetic Hougen-Watson. Există diferite modele cinetice care reprezintă datele experimentale cu privire la cataliza eterogenă. Printr-o selecţie judicioasă ţinîndu-se cont şi de eliminarea variabilelor, s-a ales cel mai adecvat model cinetic folosind în acest scop o nouă metodă de construire a modelelor Hougen-Watson, bazată pe tehnici atît liniare, cît şi neliniare. Cu această procedură se pot învinge diferite dificultăţi întîmpinate în alte cazuri, ea fiind aplicabilă la construirea, în mod automat, a modelelor cinetice pentru cataliză eterogenă, cînd experimentările au fost efectuate pe un reactor diferenţial.

Buzzi Ferraris, G. şi Donati, G., Ind. Chim. Ital., **10**, nr. 7—8 iul.—aug. 1974, p. 121—126.

Desalinare prin hiperfiltrare; studiu asupra unui caz de rejecţie anormală. A fost studiată variaţia, în funcţie de *p*H, a comportării la osmoză inversă a unor membrane anionice tari şi slabe, precum şi a unor membrane cationice tari obţinute dintr-un film de politetrafluoretilenă (PTFE) în care s-au introdus diferiţi monomeri. Pentru obţinerea acestor membrane, filmele de PTFE (grosime 3—9 μ) au fost supuse unor radiaţii, în prezenţă de monomeri sau de misceli de monomeri adecvaţi.

Rezultatele obţinute au arătat că permeabilitatea hidraulică şi rejecţia sării (NaCl) variază cu *p*H-ul mediului de alimentare şi că membranele prezintă rejecţie negativă faţă de ionii H^+ şi OH^-.

Fenomenele au fost studiate şi în funcţie de presiunea aplicată în timpul osmozei inverse.

Canepa, P., Munari, S., Nicchia, M. şi Vigo, F., Chim. Ind. (Milano), **56**, nr. 8, aug. 1974, p. 535—540.

Reactor de tip Quench pentru sinteza amoniacului. Se prezintă schema unui reactor neadiabatic de tip Quench pentru sinteza amoniacului şi se indică sistemul de modelare matematică al reactorului descris. Se indică două exemple de calcul, bazate pe date de exploatare. În diagramele prezentate se arată variaţia concentraţiei amoniacului în gazul de sinteză final, în funcţie de diferiţi parametri tehnologici.

Burianova, J., Chem. Prum., **24 (49)**, nr. 7—8, iul.—aug. 1974, p. 364—470.

Reactoare biochimice. Ingineria biochimică este o disciplină relativ nouă care se ocupă cu obţinerea, respectiv prelucrarea, pe scară industrială a substanţelor biologice, ca: produse farmaceutice şi vaccinuri, alimente şi băuturi, ape reziduale şi alte deşeuri. Ea se bazează pe cunoştinţele de inginerie chimică, biochimie şi microbiologie. În lucrare se descrie stadiul actual al cunoştinţelor cu privire la enzime imobilizate şi la reactoarele care folosesc aceşti catalizatori. Sînt discutate probleme referitoare la menţinerea activităţii în timpul imobilizării, influenţa imobilizării asupra cineticii enzimatice, precum şi caracteristicile de funcţionare a reactoarelor cu enzime imobilizate. Sînt menţionate aspecte pentru folosirea în viitor a enzimelor imobilizate în reactoare biochimice.

Lily, M. D., Chem. Ing. Tech., **46**, nr. 16, aug. 1974, p. 684—689.

COROZIUNE

Metode de determinare a desfăşurării coroziunii sub vopsele. Problema coroziunii metalelor sub straturi de vopsele este strîns legată de mecanismul coroziunii atmosferice şi de acţiunea protecţiei contra coroziunii a vopselelor. Pentru determinarea coroziunii sub straturi de vopsele s-a aplicat metoda cercetării coroziunii metalelor neprotejate prin măsurarea modificării rezistenţei ohmice a unor probe. Metoda a fost verificată în diferite cazuri de coroziune sub sisteme de vopsele pe folii de oţel cu grund metalic şi ruginit în prealabil.

Riedel, G. şi Voigt, Ch., Korossion, **5**, nr. 3, p. 13—29.

Coroziunea oţelului placat cu aluminiu în soluţii de hidroxid de sodiu. S-a cercetat coroziunea oţelurilor placate cu pelicule de aluminiu de diferite grosimi (20—140 μ) în soluţii de NaOH de diferite concentraţii. Aluminiul folosit pentru placare avea următoarea compoziţie chimică: Si — 0,5%; Fe — 0,1%; Cu — 0,001%; Ti — 0,03%; Mn — 0,01%, restul — Al. S-a stabilit că în soluţii 0,005 — 0,05 N de hidroxid de sodiu, stabilitatea de coroziune a oţelurilor placate creşte proporţional cu reducerea grosimii peliculei de aluminiu. În intervalul concentraţiilor 0,065 — 1N NaOH are loc fenomenul invers, stabilitatea la coroziune micşorîndu-se proporţional cu reducerea grosimii peliculei de placare.

Suhanova, L. S., Lazarev, B. F., Escenko, V. F., Fortighina, T. A. şi Levin, A. I., Izv. Vîşih Ucebn. Zavadenii., Him. i Him. Tehnol., **17**, nr. 7, 1974, p. 1 018—1 020.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studiul reacţiei dintre sulfatul de titanil şi clorura de sodiu în soluţii apoase prin metodele densităţii optice, a viscozităţii şi a conductibilităţii electrice. Folosind metoda seriilor izomolare s-a determinat că raportul dintre componente în soluţiile apoase de sulfat de titanil şi clorură de sodiu este de 1:1, fapt care demonstrează că în soluţiile cercetate există sarea de sodiu a acidului sulfotitanic, cu compoziţia $TiO(OH)OSO_2ONa$. Din ecuaţiile izotermelor densităţilor optice şi celor ale viscozităţii cinematice s-a calculat constanta vitezei de formare a sării respective, care are valoarea de $0{,}20 \pm 0{,}06$ (25°C).

Goroşcenko, I. G. şi Sidorenko, I. A. Ucr. Him. J., **40**, nr. 7. iul. 1974, p. 716—718.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Efectul tratamentului termic la temperaturi ridicate asupra caracteristicilor siliciului. Pelicule de siliciu metalic de tip N, avînd o rezistență specifică mai mică de 300 ohm. cm au fost tratate termic la temperaturi de circa 1200°C, timp de 20 ore, în aer și la temperaturi de circa 1000°C, timp de minimum 10 ore în vid. S-a constatat că rezistența specifică a probelor tratate în aer a scăzut în medie cu 30%, iar rezistența probelor tratate în vid a rămas practic constantă. Deformările cristalografice care apar în urma tratamentului termic variază în funcție de modul de preparare a probelor inițiale și de regimul de răcire a acestora după tratamentul termic.

Labudkova, J. și Zborilek, A., Chem. Prum., **24 (49)**, nr. 7—8, iul.—aug. 1974, p. 377—379.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Bilanțul entalpiei celulelor de electroliză cu catod de mercur. Pe baza bilanțului entalpiei calculat pentru o celulă de electroliză cu catod de mercur, o pilă de dezamalgamare și un răcitor de hidrogen, au fost deduse ecuațiile care indică dependența temperaturii, concentrației soluțiilor și a vitezei de curgere în funcție de parametrii fundamentali ai procesului de electroliză (în primul rînd densitatea de curent și distanțele dintre electrozi). Ecuațiile deduse sînt aplicabile pentru toate instalațiile de electroliză a NaCl cu catod de mercur, putînd fi utilizate în exploatare industrială.

Matusek, M. și Franz, M., Chem. Prum., **24 (49)**, nr. 7—8, iul.—aug. 1974, p. 370—377.

Compușii mercurului prezenți în soluțiile concentrate de hidroxid de sodiu. S-a cercetat natura compușilor mercurului, care apar întotdeauna în leșiile concentrate de NaOH, obținute prin procedeul de electroliză, cu catod de mercur a clorurii de sodiu. Studiul leșiilor industriale de NaOH a arătat că raportul dintre mercurul liber și mercurul legat din acestea este apropiat de 0,95. Mercurul legat se găsește sub formă de complecși cu NaOH, de forma $Hg(OH)_3^-$ și $Hg(OH)_4^{2-}$, stabili în soluții alcaline concentrate.

Sirenko, I. I., Seka, I. A. și Tarasenko, I. A., Ocr. Him. J., **40**, nr. 7, iul. 1974, p. 686—688.

Valorificarea complexă a fosfoghipsului în vederea obținerii unui ciment decorativ și a bioxidului de sulf. Se propune o nouă tehnologie de valorificare complexă a fosfoghipsului, cu obținerea concomitentă a unui ciment decorativ și a bioxidului de sulf. Fosfoghipsul brut se calcinează la temperaturi de 650—700°C, obținîndu-se fosfoanhidrit. Se prepară un amestec care conține 91,85% fosfoanhidrit și 8,15% caolin, care se sinterizează la 1200—1250°C, în prezența unei cantități de cărbune activat, suficiente pentru a asigura o descompunere în proporție de 70—85% a $CaSO_4$. Sinterul, care conține mineralele $3(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot CaSO_4$; $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaSO_4$ și $2CaO.SiO_2$ se macină pentru ciment. Bioxidul de sulf degajat servește pentru obținerea H_2SO_4, circa 70—85% din sulful prezent în materia primă recuperîndu-se ca H_2SO_4.

Mirhodjaev, M. M., Atakuziev, T. A., Mirzaev, F. M. și Tairov, Z. K., Izv. Vișșih Ucebn. Zavadenie, Him. i Him. Tehnol., **17**, nr. 7, 1974, p. 1 059—1 062.

Materiale electroizolante pe bază de mică sintetică și lianți fosfatici. În decursul ultimilor ani s-a extins utilizarea materialelor electroizolante sintetice de tipul micelor, cu diferiți lianți. S-a cercetat obținerea unui nou material din această categorie, folosind deșeuri de mică sintetică și drept liant — acidul ortofosforic. Deșeurile de mică, sub formă de pulbere, s-au tratat cu cantitatea necesară de acid ortofosforic pentru a se obține o pastă plastică, care s-a încălzit apoi la 170°C, timp de circa 20 min. S-a obținut un material solid, cu caracteristici mecanice, electrice și anticorosive bune. Introducerea în șarjă a unor adaosuri de CuO, Cu_2O, CoO și FeO permite efectuarea procesului și la temperatura ambiantă.

Komlev, V. G., Izv. Vișșih Ucebn. Zavadenie, Him. i Him. Tehnol., **17**, nr. 7, 1974, p. 1 056—1 058.

Recuperarea acidului clorhidric din deșeuri de hidrocarburi clorurate. În legătură cu cantitățile crescînde de deșeuri provenite de la fabricarea hidrocarburilor clorurate lichide a apărut necesitatea consumării lor în condiții în care compoziția nu este cunoscută în detaliu, poate varia în timp și nu se poate realiza o amestecare suficientă în rezervoarele de stocare.

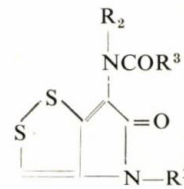
Se descriu aparatele construite de firma Lurgi pentru incinerarea a 1500 kg/h produse clorurate lichide cu obținerea de acid clorhidric tehnic concentrat.

Produsele sînt incinerate în două camere de combustie orizontale (250 și respectiv 1250 kg/h, după cantitate și tip de deșeu), gazele circulînd apoi printr-un sistem de călire și ulterior la un turn de adsorbție izotermă, urmat de un turn de absorbție adiabatică de la care pleacă la un coș de evacuare. Temperatura de combustie în camere este de peste 1200°C, în condiții stoichiometrice care favorizează formarea de HCl, urmată de o postcombustie, cu foarte mic exces de aer, la 1500°C. Arzătorul este un atomizor cu abur, alimentarea netrebuind să aibe solide.

* * * Proc. Engng, iun. 1974, p. 71.

MEDICAMENTE

Sinteze totale ale holomicinei, tiolutinei și aureotricinei. Holomicina (I), tiolutina (II) aureotricina (III) și izobutiropirotina (IV) sînt antibiotice produse de anumite specii de *Streptomyces*. Studii degradative au arătat că în structura lor există un nucleu pirolino-noditiolic.



I $R^1=R^2=H$; $R^3=CH_3$
II $R^1=CH_3$; $R^2=H$; $R^3=CH_3$
III $R^1=CH_3$; $R^2=H$; $R^3=CH_2CH_3$
IV $R^1=CH_3$; $R^2=H$; $R^3=CH(CH_3)_2$
V $R^1=R^2=R^3=H$
VI $R^1=H$; $R^2=CH_3$; $R^3=H$

De asemenea au fost izolate două antibiotice (V și VI) avînd o grupă formamidă în catena laterală. Aceste substanțe sînt eficiente față de bacterii gram-pozitive și gram-negative, fungi și paraziți amebici. Sintezele totale pentru (I) și (II) au fost realizate.

În cursul studiilor asupra ylidelor de sulfoniu, autorii au dezvoltat o sinteză pentru o nouă lactonă, 4-benzil-tio-5-benziltiometil-3-hidroxi-2-oxo-2,5-dihidrofuran (VII) care s-a dovedit a fi un intermediar adecvat pentru sintezele (I) — (III). În lucrare se descrie o nouă cale pentru aceste sinteze în trei etape, pornind de la (VII). Ea constă în: formarea lactamelor cu cinci membri, dehidrogenarea și închiderea ciclului.

Hagio, K. și Yoneda, N., Bull. Soc. Chem. Japan, **47**, nr. 6, iun. 1974, p. 1 484—1 489.

Chimia și galenica tretinoinei. Tretinoina (acidul retinic) este un metabolit al vitaminei A. Sînt descrise diferitele posibilități de sinteză a acestui produs insistîndu-se asupra procedeului industrial care permite realizarea unei purități necesare folosirii tretinoinei în farmacologie. Produsul se încorporează în diferite preparate farmaceutice pentru boli de piele. Sînt arătate formulările farmaceutice, precum și metodele de control cele mai adecvate.

König, H., Lämmerhirt, K., Paust, J., Pich, C. H. și Schumacher, H., Arzneim. — Forsch. (Drug Res.), **24**, nr. 8, aug. 1974, p. 1 184—1 187.

Noi 8,α-metilcinamiloxichinoline substituite. Au fost preparați diferiți esteri ai acidului α-metilcinamic cu 8-oxichinoline substituite cu scopul de a studia în ce măsură se poate obține o îmbunătățire a proprietății antimicrobiene a 8-oxichinoline de bază.

Rezultatele obținute au arătat că activitatea antibacteriană a esterilor este în general, inferioară celei a 8-oxichinolinei respective. În special sînt inactivi esterii substituiți în poziția 5 și unii 6-nitroderivați. O activitate antibacteriană interesantă prezintă esterii substituiți în poziția 7. Față de *M. tuberculosis*, esterii s-au dovedit, însă, mai activi decît 8-oxichinolinele corespunzătoare, cu excepția 5-iododerivaților.

Leonardi, A., Tajana, A. și Salvaterra, M., Bull. Chim. Farm., **113**, nr. 5, mai 1974, p. 286—290.

LACURI ȘI VOPSELE

Microstructura filmelor de vopsele și raportul ei cu proprietățile anticorosive. Se discută măsurătorile permeabilității apei și difuziunii vaporilor în apă prin filme de vopsele, precum și gonflarea acestora în apă. Cercetările efectuate au dus la concluzia că particulele de pigment

sînt înconjurate de învelişuri adsorbite, mai mult sau mai puţin bogate în liant. În timpul gonflării filmelor de vopsele, pe interfaţa pigment/liant are loc o depunere de apă. Învelişurile sărace în liant adsorbite pe particulele de pigment şi apa depusă pe interfaţa pigment/liant permit formarea unui sistem de capilare care străbat vopseaua, şi măresc permeabilitatea pentru apă a filmului.

Kresse, P., Farbe Lack, **80**, nr. 9, sept. 1974, p. 817—824.

CHIMIE ORGANICĂ

Mecanismul oxidării etilbenzenului pe oxizi de cupru şi nichel. Pe baza datelor cinetice s-a stabilit anterior că oxidarea etilbenzenului pe oxizii de cupru şi nichel în faza iniţială a procesului decurge după mecanismul radicalic în lanţ, cu participarea catalizatorului la iniţierea lanţului. Se studiază mecanismul acestei reacţii cu ajutorul metodei chimioluminişcenţei, precum şi stabilirea influenţei produselor de oxidare asupra vitezei procesului.

Oxizii studiaţi participă doar la iniţierea formării radicalilor neinfluenţînd reacţiile elementare de propagare şi rupere a lanţului.

La oxidarea etilbenzenului cu CuO şi NiO au fost identificaţi în oxidat hidroperoxid, acetofenonă şi metilfenilcarbinol. Pentru cazul folosirii NiO s-a studiat cinetica formării acestor produse, precum şi influenţa lor asupra vitezei oxidării.

Schema generală propusă, de oxidare catalitică cu NiO a etilbenzenului include stadiul de iniţiere a lanţului prin descompunerea eterogen catalitică a hidroperoxidului în radicali care iau parte în continuare la formarea lanţului, iar formarea acetofenonei şi metilfenilcarbinolului are loc ca urmare a descompunerii moleculare a ROOH pe suprafaţa catalizatorului.

Bacerikova, T. V., Gorohovatskii, I. B. şi Evmenenko, N. P., Neftehimia, **14**, nr. 3 mai—iun. 1974, p. 404—411.

Problema ciclobutadienei. Se prezintă situaţia actuală a chimiei ciclobutadienei. I. Aplicarea tehnicii de izolare în matrice a făcut posibilă „îngheţarea" ciclobutadienei ca monomeri în matrice permiţînd astfel studiul atît al substanţei de bază, cît şi al derivaţilor alchilsubstituiţi. Se descrie sinteza şi comportarea chimică a ciclobutadienei metil-, clor-, fenil-, *terţ*- butilsubstituite şi a ciclobutadienei nesubstituite. Se discută relaţia ciclobutadienă -ciclopentadienonă, analogia cu azociclobutadienă şi izomeria de valenţă ciclobutadienă-tetrohedran.

Lucrarea are 124 de referinţe bibliografice.

Maier, G. Angew. Chem. **86**, nr. 14, iul. 1974, p. 491—505.

INDUSTRIE ORGANICĂ

***p*-Xilen pur printr-o singură etapă.** *p*-Xilenul de mare puritate, necesar pentru fabricarea acidului tereftalic, se obţine în mod general prin procese de cristalizare bazate pe separări după punctele de congelare. După descrierea procedeului clasic se prezintă un nou procedeu, în care cristalizarea se produce într-o singură etapă. Printr-o spălare continuă într-o centrifugă se obţine un *p*-xilen foarte pur. Procedeul necesită aparatură mai simplă şi cheltuieli mult mai reduse de investiţii şi consumuri specifice.

Desiderio, R. J., Hirsig, A. R., Dresser, T., Edison, R. R., Petermann, L. G. şi Truit, R. E., Hydrocarbon Processing nr. 8, aug. 1974, p. 81—83.

PETROCHIMIE

Efectele crizei energiei asupra tendinţelor în fabricarea etilenglicolului. Din cauza crizei energetice, în întreaga industrie petrochimică au loc reconsiderări. Se examinează efectele asupra fabricării etilenglicolului. Creşterea semnificativă a costului etilenei a dus la cercetări, pentru ridicarea randamentului în etilenoxid cu folosirea de catalizatori de argint promotaţi cu cesiu (0,0105% gr.) sau cu noi tipuri de catalizatori de argint („grapă") preparaţi prin tehnici speciale. La fabricarea etilenglicolului se accentuează tendinţa obţinerii sale directe (procedeul Halcon de oxidare a etilenei în soluţie de acid acetic, procedeul Teigin la 73/cm^2 şi 160°C în prezenţa $Ti(OH)_3$ în HCl 6 N). Recent a apărut un nou procedeu bazat pe produsele de gazeificarea cărbunilor, lucrînd la 3400 atm în tetrahidrofuran la 190—230°C, în prezenţă de catalizatori de rodiu (proc. Union Corbide şi proc. Dupont).

Brownstein, A. M. Hydrocarbon. Processing. **53**, nr. 6, iun., 1974, p. 129—132.

Sinteza metanolului la temperatură scăzută şi presiune sub 50 atmosfere. Sinteza metanolului din oxizi de carbon şi hidrogen este însoţită de scăderea volumului amestecului de reacţie şi de degajarea unei mari cantităţi de căldură.

Micşorarea temperaturii procesului permit o creştere accentuată a concentraţiei de echilibru a metanolului şi efectuarea reacţiei la presiuni scăzute.

Se prezintă rezultatele obţinute la studierea procesului în cazul folosirii unui catalizator de cupru SNM-1 în condiţii industriale, la o presiune de 50 atm.

S-a studiat dependenţa productivităţii catalizatorului SNM-1: de concentraţia oxidului de carbon din gazul purtător şi de raportul molar H_2 : CO la o viteză volumară (W) de 10000^{-1} şi o concentraţie a componentelor inerte din gaze de 20%; de conţinutul componentelor inerte din gazul de circulaţie la a W de $10000h^{-1}$ şi concentraţia CO_2 de 5%, precum şi dependenţa productivităţii catalizatorului şi conţinutului de metanol din gaze la ieşirea din coloana de sinteză de viteze volumare la o concentraţie de CO_2 şi CO de 8% vol. şi o concentraţie a componentelor inerte de 20% vol.

Conţinutul de bioxid de carbon în gazul de circulaţie a fost variat între 5 şi 15% vol., oxidul de carbon 3—20% vol. componente inerte 15—35% vol., raportul molar H_2: CO de la 3:1 la 18:1, viteze volumare, a gazului între 6 000 şi 20 $000h^{-1}$

Popov, I. G., Lender, I. V., Karavaev, M. M., şi Visloguzova, V. G., Him. Promişl., nr. 6, iun. 1974, p. 420—421.

Noul procedeu Phillips pentru butadienă. Se dau date despre noul procedeu OXD al firmei Philips în care *n*-butenele sînt dehidrogenate oxidativ la butadienă. Conversia la trecere este de 75—80%, cu selectivităţi de 88—92%. În procedeu, *n*-butene, aer şi vapori de apă sînt trecuţi peste catalizator în strat fix la 5—600°C.

Raportul reactanţilor este aprox. 35—50/l (oxigen)/l. Variabilele importante sînt timpul de rezidenţă şi temperatura efluentului; raportul oxigen/butenă sau vapori de apă/butenă sînt mai puţin determinante.

Procedeul este aplicat într-o instalaţie de 140 000 t/an.

Huţson, T., Skinner, R. D. şi Logan, R. S. Hydrocarbon. Proccessing. **53**, nr. 6, iun. 1974, p. 133—135.

Studiul transformării 2-metil-2-butenei pe Al_2O_3 şi pe catalizatori de Al - Cr. Procesul dehidrogenării izopentanului pe catalizatori de Al-Cr este însoţit, de obicei, de reacţii secundare nedorite de izomerizare care duc la formarea de hidrocarburi C_5 cu structură normală.

În scopul stabilirii dependenţei între activitatea catalitică, compoziţia chimică şi aciditatea catalizatorului s-au studiat comparativ reacţiile (printre care şi izomerizarea scheletică) care decurg la transformarea 2-metil-2-butenei pe diferiţi catalizatori.

Pe catalizatorul de Al_2O_3 şi pe cei de Al - Cr 2-metil-2-butene se transformă la 450°C şi viteză volumară de 1 $oră^{-1}$ cu o conversie totală de 49—64% în produse de izomerizare la migrare a dublei legături, de cracare, hidrogenare şi disproporţionare, precum şi dehidrogenare (doar în cazul catalizatorilor de Al - Cr).

Reacţia de izomerizare scheletică şi formare de hidrocarburi C_4 are loc pe suprafaţa Al_2O_3 în cazul catalizatorilor Al-Cr, iar la migrarea dublei legături participă ambii oxizi care formează catalizatorul.

Valoarea acidităţii totale şi distribuţia centrilor acizi după tărie în cazul catalizatorilor de Al-Cr este condiţionată de formarea unei noi suprafeţe acide, care diferă funcţie de natura Al_2O_3, concentraţie Cr_2O_3 şi natura promotorului alcalin utilizat.

Sterligov, O. D., şi Ponomareva, S. A., Neftehimiia, **14**, nr. 3, mai—iun. 1974, p. 358—363.

Obţinerea hidrogenului de înaltă puritate. Este descris procedeul de obţinere a hidrogenului din gaze naturale, care se caracterizează prin posibilităţile de înlăturare practic totale a oxizilor de carbon din gazele de cracare. Azotul, eventual prezent, este, de asemenea, îndepărtat, ca şi metanul. Hidrogenul obţinut are o puritate de 99,9 pînă la 99,999%. Procedeul prezintă avantaje economice şi tehnice: este simplu, nu rezultă produse secundare, instalaţiile nu ocupă spaţiu mare şi pot fi conduse complet automat etc.

Raghuraman, K. S. şi Tiemann, F., Erdöl Kohle, **27**, nr. 8, aug. 1974, p. 408—410.

Reacţiile *n*-butilbenzenului la hidrocracarea termică. O etapă importantă la hidrocracarea termică a compuşilor poliaromatici este formarea *n*-alchilaromaticilor din compuşi hidroaromatici. În acest proces, temperatura şi presiunea au influenţă crucială.
Autorii au studiat hidrocracarea termică a *n*-butilbenzenului în fază gazoasă, în sistem dinamic la 460—500°C, presiuni peste 80 atm şi durată de reacţie 100 s. Raportul benzen/*n*-butilbenzen a fost variat între 2 şi 100. S-a constatat că reacţia principală a fost cracarea catenei laterale cu formare, în special de stiren, toluen, propenilbenzen, pecum şi de benzen; în etapa următoare olefinele au fost hidrogenate la etilbenzen *n*- şi *i*-propilbenzeni. De asemenea s-au format, prin ciclizare, cantităţi mici de tetralină, naftalină etc.
Se consideră că alchilbenzenii se formează prin reacţii paralele şi nu prin cracări succesive a grupei alchil. Probabil că benzenul rezultă prin desalchilarea *n*-butilbenzenului. Reacţiile de ciclizare sînt lente şi de aceea conduc la concentraţii mici de compuşi biciclici.
Presiunea parţială a hidrogenului influenţează numai în măsură redusă viteza şi selectivitatea.

Slotboom, H. W. şi Penninger, M. L., Erdöl Kohle, **27**, nr. 8 aug. 1974, p. 410—412.

ANTIDĂUNĂTORI

Tratarea chimică a seminţelor şi folosirea acesteia în fitotehnie. O atenţie deosebită se acordă acţiunii asupra seminţelor la o serie de substanţe chimice, regulatori de creştere şi vitamine, un loc deosebit ocupînd posibilitatea folosirii de compuşi chimici în scopul modificării particularităţilor moştenite ale plantelor, precum şi folosirea unor filme de polimeri speciale pentru acoperirea seminţelor.
O însemnătate deosebită are aplicarea locală împreună cu seminţele unor substanţe care apără seminţele şi măresc rezistenţa la o serie de factori dăunători şi îmbolnăviri. Sînt prezentate substanţele care simulează sau inhibă creşterea seminţelor (ausine, giberell, chimine, vitamine, alte substanţe chimice — acizi policarboxilici, fenol etc.; inhibitori şi ierbicide); substanţele chimice neutagene (N-nitrozoetiluree, N-nitrozometiluree, tetraetilditiopirofosfat etc.); prelucrarea seminţelor prin metoda apărării plantelor (compuşii cu fosfor, cu mercur, tio- şi ditiocarbamaţi, hidrocarburi clorurate, alte grupe de substanţe utilizate pentru dezinfecţia seminţelor).
Se face o prezentare a căilor de aplicare a substanţelor chimice pe seminţe.
Articolul are 575 de referinţe bibliografice.

Ovciarov, K. E. şi Stilman, M. I., Usp. Him, **43**, nr. 7, iul. 1974, p. 1282—1316.

Noi esteri tiofosforici cu acţiune biocidă. Prin reacţia sărurilor alcaline ale acizilor 0,0,-dialchiltiofosforici cu compuşi α-halogencarbonilici se obţin compuşi cu acţiune potenţială biocidă.
Derivaţii obţinuţi prin reacţia cu compuşi ai acidului dihalogen-cianacetic la diverse substanţe cu legături P-S-S-P şi fără acţiune biologică. La reacţia cu α-mono- sau di- sau γ-monohalogenderivaţi ai acidului acetoacetic se obţin — după trecere în oxitiolani sau ditiolani sau amide — substanţe acaricide, ierbicide sau fungicide.
Reacţia cu derivaţi cloracetici ai cloralului dă substanţe cu bună activitate ierbicidă.
Biologic activi sînt şi compuşii formaţi prin reacţia cu α-halogenacetofenone, mai ales cei cu halogen în grupe în poziţia *p*- a nucleului aromatic.

Hesse, B., Blume, H., Götzschel, K., Moll, R. şi Thomas, P. Chem. Tech. (Berlin). **26**, nr. 7, iul. 1974, p. 417—419.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea hidrocarburilor aromatice policiclice în hexani tehnici. Hexanii tehnici se folosesc drept solvenţi pentru extracţia uleiurilor comestibile. Aceşti solvenţi conţin hidrocarburi aromatice policiclice care în timpul procesului intră în ulei, precum şi în şrotul folosit ca nutreţ.
Pentru stabilirea conţinutului de hidrocarburi aromatice policiclice din hexani sînt necesare metode de analize specifice. Metodele cunoscute dau, însă, rezultate diferite şi nu sînt suficient de sensibile.
Autorii au pus la punct o metodă extrem de sensibilă care permite separarea, identificarea şi determinarea hidrocarburilor aromatice policiclice. În principiu, aceste hidrocarburi sînt concentrate cam de 1000 de ori, prin fracţionarea atentă, după care sînt de trei ori repartizate între ciclohexan şi nitrometan. Faza de nitrometan este apoi purificată prin adsorbţie pe o coloană cu silicagel. Eluatul se concentrează prin evaporare şi se supune unei separări preliminare prin cromatografie pe strat subţire. Fracţiunile obţinute sînt separate în componente pe straturi subţiri de acetilceluloză. Componentele astfel separate sînt atît de pure, încît pot fi determinate cantitativ în domeniul de nanograme prin măsurători de fluorescenţă.

Seher, A. şi Wortberg, B., Erdöl Kohle, **27**, nr. 8, aug. 1974, p. 428—431.

Extracţia complecşilor aminici ai cobaltului, nichelului şi cuprului cu dibutilfosfat. În vederea determinării analitice a cobaltului, nichelului şi cuprului, s-a cercetat extracţia acestora sub formă de complecşi cu aminele alifatice şi ciclice. Drept reactiv de extracţie s-a folosit dibutilfosfatul. S-a stabilit că la pH = 4, complecşii cobaltului şi cuprului cu aminele alifatice se extrag relativ slab (8—28%). Extracţia decurge mult mai intens în cazul complecşilor cuprului cu aminele ciclice, în special cu *o*-fenilendiamină (89%). Complecşii piridinei ai metalelor cercetate prezintă următoarele valori maxime ale extracţiei: cobaltul — la pH = 5,5 (58%); nichelul — la pH = 6 (52%); cuprul — la pH = 5,0 (75%).

Gorlaci, V. F., Ber. Him. J., **40**, nr. 7, iul. 1974, p. 760—761.

Reacţia de chimioluminiscenţă a lucigeninei cu apă oxigenată în prezenţa ionilor de ceriu trivalent. S-a stabilit că ionii Ce^{3+} intensifică luminiscenţa care ia naştere în urma reacţiei dintre lucigenină şi apă oxigenată în mediu puternic alcalin. Condiţiile optime de reacţie pentru determinarea ceriului sînt: KOH: 1,5—2,0 mol/l; lucigenină; (2—3) · 10^{-6} mol/l; H_2O_2: (2—2,5) mol/l. Sensibilitatea reacţiei este de 4—6 μg ceriu în 5 ml soluţie.

Dubovenko, L. J., Tananaiko, M. M. şi Drokov, V. G., Ucr. Him. J., **40**, nr. 7, iul. 1974, p. 758—760.

POLUARE

Măsuri pentru epurarea aerului la funcţionarea dispozitivelor de amestecare şi de dizolvare. La fabricarea vopselelor, eliberarea de vapori de solvenţi în diferite etape ale proceselor, precum şi introducerea unor componente în formă de pulberi, în dispozitive de amestecare şi dizolvare sînt surse de poluare a atmosferei.
În lucrare sînt discutate diferitele aspecte ale acestei probleme şi se dau indicaţii în vederea aspirării substanţelor dăunătoare chiar la locul de muncă, de exemplu prin montarea unor dispozitive prin capacul amestecătoarelor sau al vaselor de dizolvare.
Sînt citate regulamentele de securitatea muncii.

Krause, U., Farbe, Lack, **80**, nr. 9, sept. 1974, p. 838—842.

DIVERSE

Prelucrarea reziduilor fabricării toluilendiizocianatului. La fabricarea toluilendiizocianatului (TDI) din toluilendiamină, prin fosgenare, rezultă ca produse reziduale o serie de compuşi polimerizaţi, care se separă din produsul brut sub formă de reziduu de blaz. Cantitatea acestui reziduu reprezintă circa 19—20% din greutatea TDI brut. Se propune, în urma experimentării semiindustriale, o nouă metodă de prelucrare a acestor reziduuri.
Prin folosirea acestei metode compuşii insolubili şi infuzibili trec în întregime în răşini uretanice hidroxilice solubile şi fuzibile. Procedeul se bazează pe reacţia la temperatură înaltă a compuşilor din reziduul de blaz, cu agenţi conţinînd grupa hidroxilică (glicol, fenol).
Sînt prezentate rezultatele obţinute la folosirea etilenglicolului la 200—210°C, a dietilglicolului la 230—240°C şi a fenolului la 210°C.
Răşinile sintetizate pe baza reziduurilor de blaz pot fi folosite la obţinerea unor acoperiri rezistente la apă şi agenţi chimici; ele pot intra în diferite compoziţii, de exemplu cu răşini poliesterice, clorvinilice, epoxidice. Prin introducerea în soluţiile răşinilor sintetizate a unei cantităţi calculate de poliizocianat se pot obţine acoperiri de protecţie şi decorative (introducerea unui pigment), acoperiri care sînt caracterizate ca avînd un luciu bun, rezistenţă chimică şi mecanică ridicată.

Makasimov, N. P., Him. Promîşl. nr. 6, iun. 1974, p. 430—432

Index alfabetic pe autori pe anul 1974

A

Albert, F., M., nr. 12, p. 953
Albert, Fr., nr. 9, p. 751
Alexic, B., nr. 3, p. 183
Alistar, A., nr. 12, p. 961
Ambruş, C., nr. 1, p. 67
Anghelache, I., nr. 10, p. 781
Anghelov, V. Z., nr. 2, p. 125; nr. 3, p. 179
Antonescu, L., nr. 4, p. 311
Antonescu, L., nr. 1, p. 68
Atanasiu, I. A., nr. 2, p. 119; nr. 3, p. 232; nr. 8, p. 645; nr. 9, p. 730; nr. 10, p. 826; nr. 11, p. 896; nr. 12, p. 1000

B

Badea, F., nr. 2, p. 107
Badea, F., nr. 3, p. 232; nr. 8, p. 645
Badea, L., nr. 2, p. 133; nr. 3, p. 207; nr. 4, p. 291; nr. 6, p. 491
Badea, T., nr. 3, p. 232; nr. 12, p. 1000
Badev, A. T., nr. 2, p. 125; nr. 3, p. 179
Badeva, V. V., nr. 2, p. 125
Balaban, C., nr. 6, p. 479; nr. 12, p. 974
Balacciu, N., nr. 8, p. 657
Balasanian, I., nr. 3, p. 197; nr. 7, p. 533; nr. 10, p. 797
Balica, Gh., nr. 3, p. 249; nr. 12, p. 1013
Baiulescu, G., nr. 2, p. 151; nr. 4, p. 322; nr. 7, p. 578; nr. 11, p. 917; nr. 12, p. 1026
Baltă, E., nr. 11, p. 928
Baltă, P., nr. 11, p. 928
Băleanu, M., nr. 11, p. 932
Banciu, I., nr. 7, p. 573
Bărbulescu, N., nr. 9, p. 695
Bazan, Adam, nr. 11, p. 934
Beke, E., nr. 2, p. 155
Belcea, I., nr. 2, p. 133; nr. 4, p. 291
Belea, A., nr. 1, p. 13
Belghecean, M., nr. 1, p. 13
Belu, D., nr. 11, p. 869
Bilanici, A., nr. 10, p. 804
Bilegan, C., nr. 2, p. 95
Bitcă, A., nr. 7, p. 585
Blaga, A., nr. 12, p. 956
Bodor, A., nr. 9, p. 699
Bojiţă, M., nr. 4, p. 330
Borcan, R., nr. 3, p. 201
Bornaz, C., nr. 12, p. 953
Bratu, A., Em. nr. 8, p. 618
Breazu, D., nr. 9, p. 699
Brekner, M., nr. 4, p. 275
Bulac, E., nr. 3, p. 241
Bunuş, F., nr. 5, p. 367
Burmaz, N., nr. 8, p. 666
Butnaru., R., nr. 10, p. 804
Butuceanu, E., nr. 9, p. 751

C

Ceauşescu, E., nr. 11, p. 864; nr. 12, 951
Ceauşescu, N., nr. 4, p. 266; nr. 5, p. 354
Calistru, C., nr. 1, p. 21; nr. 2, p. 115; nr. 3, p. 197; nr. 4, p. 285; nr. 6, p. 438; nr. 8, p. 637.
Caragea, M., nr. 6, p. 423
Caramlău, M., nr. 6, p. 521
Chindriş, E., nr. 1, p. 9
Ciakrov, D., N., nr. 2, p. 125
Cimpeanu, R., nr. 5, p. 365
Ciolan, I., nr. 12, p. 987
Ciuceanu, A., nr. 11, p. 869
Cociaşu, C. A., nr. 2, p. 112
Cojocaru, M., nr. 4, p. 328
Cojocaru, V., nr. 11, p. 908
Cojocaru, Z., nr. 1, p. 9; nr. 4, p. 269
Comanu, B., nr. 1, p. 41
Coneschi, A., nr. 10, p. 804
Constantin, I., nr. 8, p. 640
Constantinescu, A., nr. 10, p. 839
Constantinescu, D., nr. 2, p. 119
Constantinescu, M., nr. 9, p. 730; nr. 11, p. 896
Constantinescu, T., nr. 2, p. 151; nr. 12, p. 1026
Coşofreţ, V. V. nr. 10, p. 836; nr, 11, p. 923
Conta, C., nr. 11, p. 926
Contineanu, M., nr. 4, p. 273
Covaci, I., nr. 3, p. 228
Crăciun, I., nr. 7, p. 578
Cristian, Gh., nr. 6, p. 456
Crişan, T., nr. 8, p. 633
Curievici, I., nr. 6, p. 445
Cutcutache, A., nr. 9, p. 711

D

Dacin, E., nr. 4, p. 314; nr. 12, p. 1006
Dan, F., nr. 11, p. 932
Danciu, E., nr. 2, p. 119
Danciu, E., nr. 6, p. 449
Daneş, F., nr. 6, p. 472; nr. 10, p. 788
Dăneţ, A., nr. 7, p. 573
Daradics, L., nr. 1, p. 60; nr. 4, p. 319; nr. 10, p. 845
David, D., nr. 12, p. 979
Demian, N., nr. 1, p. 67
Dene, T., nr. 9, p. 741
Dick, J. nr. 12, p. 1020
Dimian, Al. nr. 6, p. 484
Dimitrov, D. I. nr. 2, p. 125; nr. 3, p. 179
Dobre, R., nr. 10, p. 829; nr. 11, p. 876
Doering, K., nr. 1, p. 63
Drimuş, I., nr. 6, p. 435; nr. 11, p. 876
Duca, Al., nr. 1, p. 57; nr. 4, p. 279; nr. 6, p. 521
Dumitrescu, C., nr. 7, p. 538
Dumitrescu, V., nr. 3, p. 239

F

Fătu, M., nr. 2, p. 152; nr. 3, p. 247
Fazakaş, J., nr. 5, p. 399; nr. 11, p. 917
Filipescu-Ţeculescu, M., nr. 6, p. 488; nr. 10, p. 811
Firoiu, C., nr. 4, p. 307; nr. 9, p. 766; nr. 10, p. 822; nr. 12, p. 995
Fişel, S., nr. 9, p. 744
Floarea, M., nr. 11, p. 883
Floarea, O., nr. 6, p. 426; nr. 11, p. 886
Florescu, M., nr. 1, p. 1; nr. 2, p. 89; nr. 6, p. 417 nr. 8, p. 605, nr. 11, p. 867
Floru, L., nr. 11, p. 873
Fodor, L., nr. 7, p. 547
Franchy, R., nr. 1, p. 17
Frăţiloiu, R., nr. 8, p. 677
Frunză, C., nr. 5, p. 357
Fulea, C., nr. 11, p. 926

G

Găgescu, D., nr. 3, p. 201; nr. 7, p. 553
Galasiu, I., nr. 7, p. 553
Gavrilă, V., nr. 11, p. 932
Geafar, B., nr. p. 748
Georgescu, M., nr. 12, p. 1030
German, A., nr. 11, p. 917
Gheorghe, G., nr. 5, p. 376
Gheţe, P., nr. 3, p. 228
Glodeanu, E., nr. 4, p. 314
Goidea, D., nr. 3, p. 241;
Goina, T., nr. 1, p. 70
Goldştein, S., nr. 4, p. 279
Gothard, Fr. A., nr. 6, p. 508
Grecu, I., nr. 4, p. 330
Grigoriu, I., nr. 2, p. 128
Grigoriu, I., nr. 3, p. 197; nr. 7, p. 533; nr. 10, p. 797
Gropşeanu, Z., nr. 6, p. 453

H

Hartung, D., nr. 1, p. 46
Henning, H., nr. 1, p. 17
Hopîrteanu, E., nr. 8, p. 679

I

Iacobescu-Cilianu, S., nr. 11, p. 869
Iancu, V., nr. 12, p. 956
Ibănescu, I., nr. 6, p. 512
Ienciu, M., nr. 8, p. 640; nr. 9, p. 706
Ifrim, L., nr. 1, p. 21; nr. 2, p. 115; nr. 8, p. 637; nr. 10, p. 793
Ilie, C., nr. 11, p. 869
Iliescu, B., nr. 10, p. 804
Iliuţă, I., nr. 6, p. 435
Ioan, P., nr. 8, p. 612
Ionescu-Bălceşti, M., nr. 6, p. 499
Ionescu, D., nr. 7, p. 538
Ionescu, I., nr. 12, p. 971
Ionescu, M., nr. 7, p. 585
Ioniţă, Gh., nr. 6, p. 472; nr. 10, p. 788
Iordache, C., nr. 6, p. 430
Iordache, Gh., nr. 6, p. 518
Iordache, I., nr. 12, p. 1030
Iordache, Oct., nr. 6, p. 504
Iovi, L., nr. 6, p. 453
Iovu, M., nr. 2, p. 102
Ispas, F., nr. 2, p. 102
Iulian, O., nr. 4, p. 307
Iulian, O., nr. 4, p. 307
Iuonaş, E., nr. 9, p. 761
Ivan, A., nr. 4, p. 273
Ivăşcanu, st., nr. 4, p. 311

J

Jianu, I., nr. 4, p. 319;
Jinescu, I. Gh., nr. 6, p. 426, p. 479; nr. 12, p. 974
Jinescu, V. V. nr. 3, p. 217; nr. 6, p. 466; nr. 8, p. 648
Jişcanu, V., nr. 6, p. 453
Jumanca, V., nr. 1, p. 27

K

Kalmuţchi, G., nr. 1, p. 68; nr. 12, p. 1010
Kraft, E., nr. 9, p. 741
Krishnamurthy, J., V. G., nr. 7, p. 577

L

Landauer, O., nr. 6, p. 472; nr. 10, p. 788
Lăzărescu, A., nr. 5, p. 390;
Lăzărescu, M., nr. 11, p. 869
Leiber, V., nr. 12, p. 979
Leonte, C., nr. 1, p. 21; nr. 2, p. 115; nr. 6, p. 438; nr. 8, p. 637; nr. 10, p. 793
Lescenco, G., nr. 2, p. 142
Lessen, T., nr. 4, p. 335
Lipkovics, R., nr. 12, p. 1030
Liteanu, C., nr. 10, p. 839
Liţă, Gh., nr. 3, p. 197
Luca, C., nr. 9, p. 748; nr. 12, p. 1015
Lupan, S., nr. 10, p. 833
Lupşa, I., nr. 2, p. 95; nr. 7, p. 525
Lupu, A., nr. 5, p. 371; nr. 6, p. 435; nr. 7, p. 569; nr. 10, p. 841

M

Magyari, A., nr. 12 p. 956
Mănciulescu, A., nr. 6 p. 494
Mândru, G., nr. 5 p. 390; nr. 9, p. 735; nr. 12, p. 1003
Mangu, M., nr. 5 p. 357
Manoliu, C., nr. 2 p. 157; nr. 3, p. 241; nr. 7, p. 582; nr. 8, p. 671
Marinescu, M., nr. 9, p. 724
Matache, M., nr. 9, p. 746
Mateescu, A., nr. 9, p. 741
Matei, Fl., nr. 1, p. 57; nr. 10, p. 797
Mavrodin-Tărăbic, M., nr. 3, p. 189; nr. 9, p. 753; nr. 11, p. 889
Meghea, A., nr. 1, p. 67
Mihai, M., nr. 6, p. 426
Mihail, A., nr. 8, p. 666
Mihail, R., nr. 6, p. 430, 484
Mihăilă, Gh., nr. 10, p. 793
Mihăilescu, Gh., nr. 11, p. 937
Mînăscurtă, V., nr. 8, p. 627
Minea, R., nr. 6, p. 453
Moldoveanu, S., nr. 11, p. 926
Moroi, Gh., nr. 6, p. 521
Moşescu, N., nr. 12, p. 1010
Mullins, C., nr. 11, p. 917
Munteanu, A., nr. 9, p. 735; nr. 12, p. 1003
Munteanu, M., nr. 4, p. 299
Munteanu, V., nr. 8, p. 622
Müller, C., nr. 8, p. 657

N

Neagoe, M., nr. 12, p. 1030
Neamţiu, I., nr. 1, p. 12
Neaţă-Bălescu, M., nr. 8, p. 645; nr. 10, p. 826
Nedea, C., nr. 12, p. 1015
Nedelea, Gh. T., nr. 5, p. 381
Negoiu, D., nr. 12, p. 961
Neubauer, G., nr. 11, p. 869
Nichituş, C., nr. 1, p. 51
Nicolescu, I. V., nr. 4, p. 257; nr. 7, p. 531
Niculescu-Mizil, E., nr. 2, p. 133
Nistor, C., nr. 1, p. 9; nr. 4, p. 269
Nistor, V., nr. 4, p. 269
Nistreanu, V., nr. 4, p. 322
Niţu, I., nr. 1, p. 21; nr. 2, p. 115; nr. 8, p. 637; nr. 10, p. 793

O

Oleinek, H, nr. 1, p. 13
Olszewski, J., nr. 9, p. 704
Olteanu, M., nr. 3, p. 201
Onaca, I., nr. 3, p. 189; nr. 9, p. 753; nr. 11 p. 889
Onişor, M., nr. 7, p. 553
Opfermann, C., nr. 2, p. 160
Oprea, M., nr. 3, p. 244

P

Pamfil, V., nr. 3, p. 213; nr. 4. p. 295
Panait, N., nr. 8, p. 640; nr. 9, p. 706
Paralescu, I., nr. 11, p. 923
Părăuşanu, V., nr. 6, p. 472; nr. 10, p. 788
Pătroescu, C., nr. 4, p. 328; nr. 9, p. 746
Păunescu, M., nr. 3, p. 217; nr. 8, p. 648
Petrariu, I., nr. 9, p. 727
Petrariu, P., nr. 9, p. 727
Petreuş, O., nr. 9, p. 727
Petruc, F., nr. 2, p. 157
Petruc, Th., nr. 3, p. 241
Pogorevici, A., nr. 3, p. 244
Pintea, Gh., O., nr. 5, p. 381
Pîrligras, Ec., nr. 2, p. 142
Pîrlog, C., nr. 12, p. 961
Pîrvu, D., nr. 12, p. 1020
Pîrvulescu, A., nr. 12, p. 1013
Plauchitiu, M. G., nr. 4, p. 325; nr. 5, p. 394
Pleşu, V., nr. 11, p. 928
Ponta, T., nr. 10, p. 833
Pop, F., nr. 9, p. 761
Pop, V., nr. 2, p. 160

Popa, Gr., nr. 3, p. 239; nr. 7, p. 573; nr. 9, p. 748
Popescu, E., nr. 5, p. 390; nr. 9, p. 735; nr. 12, p. 1003
Popescu, H., nr. 2, p. 160; nr. 3, p. 242; nr. 4, p. 269
Popescu, I. C., nr. 8, p. 679
Popescu, L., nr. 3., p. 241
Popescu-Pogrion, N., nr. 9, p. 735
Popescu, R., nr. 12, p. 1010
Popovici, M., nr. 9, p. 629
Popovici-jr., P., nr. 7, p. 561; nr. 8, p. 657
Protopopescu, M., nr. 10, p. 833

R

Radcenco, V., nr. 2, p. 136; nr. 10, p. 816
Rădulescu, N., nr. 8, p. 633
Rai, S., J., nr. 7, p. 577
Renert, M., nr. 6, p. 423
Ritter, Șt., nr. 1, p. 21; nr. 2, p. 115; nr. 8, p. 637; nr. 10, p. 793
Rizescu, I., nr. 4, p. 335
Robu, I. V., nr. 6, p. 443
Rocșin, M., nr. 4, p. 325; nr. 5, p. 394
Rolea, Gh., nr. 8, p. 685
Roman, E., nr. 11, p. 906
Roșca, S. I., nr. 6, p. 461
Roșca, S., nr. 6, p. 461
Russu, R., nr. 5, p. 376
Ruși, A., nr. 11, p. 913

S

Săndulescu, D., nr. 12, p. 961
Saxena, O. C., nr. 7, p. 577
Sburlea, G., nr. 6, p. 443
Schwartz, R., nr. 9, p. 699
Sebe, I., nr. 9, p. 695
Segal, A., nr. 6, p. 445
Semenescu, Gh., nr. 12, p. 1015
Siminiceanu, I., nr. 4, p. 285
Sîrbu, S., nr. 1, p. 17
Sîrghie, I., nr. 9, p. 744
Smigelschi, O., nr. 6, p. 430, 476
Soare, A., nr. 7, p. 569; nr. 8, p. 685
Solacolu, I., nr. 3, p. 189; nr. 9, p. 753; nr. 11, p. 889
Slave, T., nr. 8, p. 666
Stănescu, G., nr. 7, p. 569; nr. 8, p. 685
Stănescu, L., nr. 5, p. 357
Stoian, L., nr. 1, p. 43; nr. 2, p. 146
Suciu, C. G., nr. 6, p. 419
Suciu, G., nr. 1, p. 70
Suciu, G. D., nr. 6, p. 476
Sufană, E., nr. 11, p. 883
Szantho, C., nr. 4, p. 269
Szep, Al., nr. 3, p. 197; nr. 7, p. 533

Ș

Șerban, S., nr. 1, p. 13
Șternberg, S., nr. 9, p. 766

T

Tărăbășeanu-Mihăilă, C., nr. 11, p. 873
Tașcă, A., nr. 4, p. 328
Todor, D. N. nr. 5, p. 395
Toma, P., nr. 3, p. 239
Tomi, B., nr. 2, p. 157; nr. 7, p. 582
Tomi, P., nr. 8, p. 677; nr. 9, p. 761
Tudorache, G., nr. 11, p. 883
Tudose, R. Z., nr. 1, p. 31; nr. 6, p. 456, 512; nr. 10, p. 804
Turtoi, D., nr. 12, p. 971
Tutelea, A., nr. 3, p. 201

U

Urseanu, F., nr. 2, p. 107; nr. 9, p. 702; nr. 11, p.873
Ursescu, M. L., nr. 1, p. 31

V

Vaicum, M. L., nr. 5, p. 371
Vasilescu, P., nr. 11, p, 886
Vasiliu, Fl., nr. 9, p. 735
Văiteanu, D., nr. 7, p. 561
Vărzaru, A., nr. 3, p. 249
Văsaru, Gh., nr. 3, p. 228
Vîlceanu, R., nr. 1, p. 12
Vîlcu, R., nr. 1, p. 41
Vintilă, R., nr. 9, p. 702
Vodă, Gh. V., nr. 4, p. 304; nr. 7, p. 543; nr. 9, p. 719; nr. 12, p. 991
Voinea, R., nr. 6, p. 418

W

Wendenburg, J., nr. 1, p. 46
Wendenburg, L., nr. 1, p. 46

Z

Zaharia, M., nr. 10, p. 841
Zamfirache, R., nr. 12, p. 1006
Zdrențu, V., nr. 11, p. 873
Zeana, Al., nr. 11, p. 901
Zeana, R. C., nr. 11, p. 901
Zuca, Șt., nr. 3, p. 201; nr. 7, p. 553
Zuda, A., nr. 9, p. 735; nr. 12, p. 1003

Editoriale

* * * 1974 Anul XXX al eliberării, anul Congresului al XI-lea al P.C.R. Institutul de cercetări chimice ICECHIM — chemare către toate unitățile de cercetare din țară, *1*
M. Florescu: Realizări, sarcini și perspective în dezvoltarea industriei chimice din România, *2*, 89
* * * Evenimente academice — 1974, *3*, 177
* * * Un act de importanță istorică pentru statul nostru. Alegerea tovarășului Nicolae Ceaușescu în funcția de președinte al Republicii Socialiste România, *4*
Jurămîntul depus de Președintele Republicii Socialiste România în fața Marii Adunări Naționale și a întregii națiuni române, *4*, 265
Discursul solemn al Președintelui Nicolae Ceaușescu, *4*, 266
* * * Vizita Președintelui Nicolae Ceaușescu la Expoziția de aparate și instalații pentru activitatea de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică, *5*, 353
Cuvîntarea tovarășului Nicolae Ceaușescu la plenara Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, *5*, 354
* * * Înalte distincții acordate cercetătorilor din industria chimică *5*, 356
M. Florescu: Trei decenii de dezvoltare a industriei chimice, *8*, 605
P. Ioan: Creșterea productivității muncii în industria chimică, *8*, 612
Em. A. Bratu: Dezvoltarea învățămîntului superior, *8*, 618
* * * Proiectul de directive ale Congresului al XI-lea al Partidului Comunist Român cu privire la planul cincinal 1976—1980 și liniile directoare ale dezvoltării economico-sociale a României pentru perioada 1981—1990, *9*, 693.
* * * Conferința națională a cercetării științifice și proiectării, *11*, 861
Cuvîntul tovarășei academician dr. ing. Elena Ceaușescu, director general al Institutului central de cercetări chimice, *11*, 865
Cuvîntul tovarășului Mihail Florescu, ministrul industriei chimice, *11*, 867
* * * Un eveniment de o excepțională însemnătate istorică — Congresul al XI-lea al Partidului Comunist Român, *12*, 949
Cuvîntarea tovarășei Elena Ceaușescu delegată a organizației județene de partid Argeș, cuvîntare rostită în deschiderea lucrărilor secțiunii pentru cercetare științifică și proiectare, *12*, 951.

Aniversări—comemorări

Prof. *Atanasiu Ion* — aniversare *9*,766
Prof. *Bratu Emilian* — aniversare, activitate *6*,417—418
Berzelius J. — 125 de ani de la moarte *1*,30
Ing. *Lupan Ștefan* — necrolog *1*,73

Index alfabetic de materii și noțiuni

A

Acenaften — nitrarea acidului 1-acenaftenfosfonic *1*,12
1-Acenaftenfosfonic acid — nitrare *1*,12
Acetat de vinil — o nouă fabrică în China *3*,258
N-R-Acetil-N'-*p*-Metoxibenzoil-Hidrazine — preparare *4*,269
Acetilena — conversie, conducerea procesului cu calculator electronic *12*, 979
21-Acetoxi-3β, 17α, 21-trihidroxipregn-5-en-20-ona — sinteza *9*,689 (699)
Acid acetic — fabrică în U.R.S.S., procedeul Monsanto *4*,347
Acid acetic — fabricarea din *n*-butene *4*,344
Acid acetil-salicilic *4*,342
Acid acrilic — prin oxidarea propilenei *4*,344
Acid adipic — obținere, perfecționare — brevet. *11*,905
Acid adipic — prin oxidarea ciclohexanului într-o treaptă *10*,850
Acid adipic — recuperarea cuprului catalizator — brevet *11*,872
— un nou procedeu de obținere — Polonia *3*,252
Acid alfa-benzoil-amino acrilic beta substituit — esteri ai *7*,525
Acid *p*-aminobenzoic (Vitamina H) — dozare spectrofotometrică *12*, 1013
Acid Aristolochic I — extracție, brevet *8*,689
Acid ascorbic-preparare, brevet *8*,689
Acid azotic — noua fabrică în Anglia *12*, 1040
Acid azotic — plus fosforic, dozare rapidă *2*,152
Acid boric — dozare cu metoda termometrică *11*,928
Acid clorhidric — instalație de electroliză *11*,944
— recuperare din soluții epuizate de la decapare *4*,347
Acid clorosulfonic — nouă instalație la Rocksavage *1*,82
Acid difenil-4,4'-bis (azosalicilic) sarea disodică — reacție cu Be *4*,322
Acid fluorhidric — fabrică în Brazilia *9*,776
Acid formic — instalație în India *7*,597
Acid fosforic — fabrică în Brazilia *9*,776; *10*,855
— fabricare după procedeul IMI *5*,404
— fabrică în Iugoslavia *5*,410
— fabrică la Trepca *1*,82
— îmbunătățirea tehnologiei *7*,591
— pe cale umedă, Maroc *5*,410
— plus azotic, dozare rapidă *2*,152
— progrese în tehnologia *3*,256
Acid fosfovanado-molibdenic — reacția cu verde de malachit *6*,521
Acid izoftalic — obținere *12*, 956
Acid lisergic — obținere, brevet *12*, 955
Acid nitrozilsulfuric — fabricare, Franța *2*,171
Acid pantotenic — purificare, brevet *12*, 986
Acid peroxidiclor-maleic — reactiv pentru N-oxidarea heterociclilor *4*,342
Acid sulfuric — o nouă fabrică în Brazilia *9*,776
— proiectarea unei fabrici pentru U.R.S.S. *2*,171
Acid tereftalic — fabricare după procedeul Eastman Kodak *4*,346
— fabricare după procedeul Lummus *4*,346
— prin amonoxidarea paraxilenului *2*,168
— obținere din *p*-xilen *2*,170
— purificare 4,346
Aciditate liberă — dozare rapidă în băile de fosfatare *2*,152
N-Acil-N'-clor(iod)-acetil hidrazină — reacție cu piperidina *1*,10
N-Acil-N'-(piperidil(1'))-acetil-hidrazină — obținere *1*,10
AcMA (acid metacrilic) — esterificare *1*,14
Acroleina — sinteză, perfecționări 2,169
Activitate antihelmintică — preparat cu, Brevet *8*,689
Aditivi antișoc — din compuși ai pămînturilor rare *11*,937
Aditivi pe bază de plumb — restricții de folosire la benzine *4*,342
Aer — distilare, fabrică în Brazilia *1*,81
Ag^+ selectiv — electrod membrană, aplicații *10*,836
Agenți activi de suprafață — documentare *2*,174
Alchilaluminiu — o nouă fabrică R.F.G. *11*,943
1-Alchil-4-feniletinil-4-piperidinoli — sinteza *12*, 953
Alchilfosfați — determinare *1*,60
Alchilpolietoxi-fosfați — determinare *1*,60
Alcool etilic — fabrică Coreea de Sud *1*,82
— fabricare după procedeul U.S. Industrial Chemicals *4*,345
— fabricare procedeul Shell și Union Carbide *4*,345
Alcool izopropilic — obținere din propilenă *2*,163
Alcooli-amestecuri binare *6*,472
Alcooli butilici — aplicații — extracția aurului *7*,578
Alcooli grași — determinare cromatografică *10*,845

Alcooli grași polietoxilați — determinare cromatografică *10*,845
Alcooli grași nesaturați — noi metode de fabricare *5*,403
Alcooli grași sulfatați — determinare cromatografică *10*,845
Alcooli normali și izoalifatici C_1 — C_4 — studiu *10*,788
Aldehida acetică — viteza de expulzare din sol. apoase dil. *1*,28
Aliaje Ag — Cd — depunere galvanică, cercetări *10*,322; *12*,995
Aliaje bogate în crom — nou procedeu *2*,165
Aliaje Fe-Cr-Ni — obținere pe cale galvanică *4*,307
Aliaje de zirconiu — influența iradierii asupra coroziunii *5*,390
Aluminați — desilicierea soluțiilor de *8*,640; 9,706
Aluminiu — din minereuri sărace, Franța *7*,592
— în soluții de hipoclorit de sodiu *4*,311
— electrolitic, proprietățile electrolitului *3*,201
— un mare combinat în U.R.S.S. *10*,855; *12*,1040
Am reținut pentru Dvs. — *1*,77—82; *2*,166—171; *3*,254—259; *4*,343—347; *5*,405—411; *7*,593—597; *9*,771—776; *10*,851 856; *11*,940-944; *12*,1037
Amberlyst XN 1015 — rășină schimbătoare de ioni *2*,165
Amestecuri binare — alcooli și glicoli-eteri *6*,472
Amestecuri multicomponente — model cinetic *6*,449
Amide cu catenă saturată — determinare *1*,67
Amine naftenice — obținerea tensidelor cationice *6*,435
Aminoacizi — consumul mondial *5*,408
2-Amino-benzotiazoli-6-substituiți — determinare conductometrică *12*,1020
Aminoliza — oxazolonelor nesaturate *2*,95
Amoniac — fabrică în sudul Braziliei *2*,171
— fabrică la Kafue, Zambia *1*,82
— fabricare după procedeul Breda *5*,404
— în prezența CO_2, absorbție simultană *6*,494
— instalație modernă de mare capacitate în două trepte S.U.A. *1*,75
— o nouă fabrică în Libia *7*,597
— prin gazeificarea cărbunelui, fabrică-India *7*,597
— reactoare pentru sinteză *7*,547
Analiza de regresie aplicații în Chimie *9*,719
Analiza termică — analiza unor oxalați complecși *1*,68
Anhidrida ftalică — o nouă fabrică în U.R.S.S. *3*,258
— o nouă instalație în Spania *3*,258
— procedee de fabricare *7*,593
Anhidrida maleică — instalație în Polonia *3*,259
— Japonia, producție și necesar *2*,170
— obținere din *n*-butilenă *2*,165
— procedeul Mitsubishi Chemical *12*, 1035
— recuperare din reziduuri *11*,939
— purificare în sistem continuu *3*,259
— un nou procedeu *1*,77
Anilina — prin amonoliza fenolului *2*,112; *4*,344
— reacție cu clorbenzen *6*,464
Anozi de grafit — oxidarea ionului feros pe *8*,645
Anthrasorb — cărbune activ din antracit *2*,165
Antibiotice — dezvoltare R. P. Bulgaria *2*,171
— Întreprinderea Iași, realizări *8*,622
Antidăunători — documentare *12*,1046
Apa de mare — electroliza, Grecia *11*,944
— desalinarea, aspecte economice *11*,937
Ape minerale — determinarea fierului *4*,328
Ape minerale carbogazoase — determinarea microelementelor *11*,917
Ape reziduale — epurare *4*,314
— deshidratarea nămolurilor din *12*,1006
— detoxificare *11*,939
— din mine, purificare, *4*,342
— degradare biologică *8*,666
Ape reziduale industriale — determinarea metalelor grele *7*,585
Ape reziduale. Poluare — documentare *3*,265; *7*,602; *9*,779
Argint — determinare potențiometrică *11*,926
— recuperare din deșeuri *5*,404
Arsenit/Arseniat — reacții redox pe grafit *10*,826
Astrazon Roza F. G. — reactiv pentru fier *4*,328
Aur — determinare spectrografică în roci *10*,833
— extracție cu alcooli butilici *7*,578
Azot-Oxigen — două noi fabrici în Polonia *7*,597
Azotat bazic de bismut — proprietăți de schimb anionic *12*,971
Azotat de cobalt — studiul comportării în emisie în flacără *2*,157

B

Baker P.C.S.I. — solvenți pentru caracterizarea polimerilor *2*,165
Balanța cu compensare automată — determ. susceptibilității magnetice *1*,17
Bariu — dozare din sticle *1*,63
Bayer Leverkusen — acord cooperare U.R.S.S. *1*,81
Benzen — o nouă instalație în Franța *9*,776
— o nouă instalație în U.R.S.S. *7*,597
— prin procedeul MHC, Spania *11*,944
— producere de ciclohexanonă *1*,76
Benzoat de sodiu — o nouă fabrică în Polonia *1*,82
— reacție cu 2-R-5-clormetil-1,3,4′-oxadiazol *1*,9
Benzodiazepină — derivați, sinteza *11*,869
Benzofenonazina — studiu cu ajutorul spectrelor RPE *4*,273
5-Benzoil-oximetilen-2-R-1,3,4-oxadiazoli — obținere *1*,9
Beriliu (II) — reacția cu sarea disodică a acidului difenil-4,4′-bis (azosalicilic) *4*,322
Beta-cloretanoliza — oxazolonelor nesaturate *7*,525
Beta-cloretilesteri — sinteze *7*,525
Beta-hidroxietanoliza — oxazolonelor nesaturate *7*,525
Beta-hidroxietilesteri — sinteze *7*,525
Beton — cu materiale plastice încorporate, Japonia *4*,342
Bifenili policlorurați — limitarea utilizării *1*,74
Bioxid de aluminiu — fibre rezistente la temperaturi înalte *11*,944
Bioxid de carbon — în prezența NH_3, absorbție simultană *6*,494
Bioxid de mangan electrolitic — fabrică în Grecia *5*,409
— fabrică în Irlanda *9*,776
Bioxid de siliciu activ — preparare, brevet *12*,973
Bioxid de sulf — desulfurizarea gazelor reziduale, Japonia *7*,590
— instalație pentru recuperare, Italia *12*,1040
— recuperare din gazele de coș *10*,850
— reducerea concentrației în gaze *1*,74
Bioxid de sulf rezidual — recuperare *10*,849
Bioxid de titan — fabrică în Franța *2*,171
Bioxid de zirconiu — fibre rezistente la temperaturi înalte, Anglia *11*,944
Biprokvas — birou de ingin. chimică anorg., Gliwice, Polonia *2*,171
Bis-eteri aromatici — sinteză, proprietăți *2*,102
Bismut — reacții de culoare cu pyronina G *9*,746
Bitterfeld R. D. Germană — combinat chimic *2*,162
Bitum — instalație oxidare *1*,82
Bloomfield — fabrică înlocuitor zahăr *1*,81
Bor — determinare spectrooftometrică *11*,923
Borurarea — superficială a oțelurilor, R.F.G. *7*,591
Brevete de invenții *8*,689—690, *11*,872, 905, 907, 921, 927; *12*,955, 960, 978, 978, 986
Brichete — din cenușă zburătoare și reziduală, Canada *1*,76
Brillant Crezil — determinarea fierului *4*,328
Bule de gaz — comportare hidrodinamică *6*,479
Butadienă — adsorbția pe negru de fum *4*,275
— extracție, instalație Japonia *11*,943
n-Butenă — producere anhidridă maleică S.U.A. *1*,77

C

^{14}C — substanțe standard cu *12*,1026
Cadmiu — microdeterminare titrimetrică directă *7*,577
— separare de zinc prin ionoforeză *10*,839
Calcinatoare cu tambur rotativ — cauzele fisurărilor *6*,423
Calciu — determinare în microprobe eritrocitare *4*,325
Calculatoare electronice — în uzinele chimice *2*,128
Calculul stoechiometric — restricții *5*,381
Caprolactama — cauzele unor explozii *12*,1038
Caprolactamă — de puritate înaltă, un nou procedeu *7*,591
— dinamica capacităților de producție *5*,405
— fabricare după procedeul DSM-Stamicarbon *4*,345
— fabricare după procedeul Inventa *4*,344
— fabricare după procedeul Snia — Viscoza *4*,345
— perfecționarea procedeelor de obținere *2*,168
— procedeul Stamicarbon *9*,773
Carbon-13 — îmbogățire prin termodifuzie *3*,228
Carbonat de calciu precipitat — descompunere termică *2*,115
Carbochimia — dezvoltare *5*,406
Carbonat de calciu — deșeu, valorificare *8*,637
— în fabricarea carburii de calciu *5*,365
Carbonat de calciu precipitat — valorificare *2*,115
Carbura de calciu — influența $CaCO_3$ asupra fabricării *5*,365
Carbura de titan — de duritate ridicată *11*,939
Carnalită — depozite în Olanda *1*,82
Catalizatori — pentru producție de H,NH_3,CH_3OH, instalație China *10*,856
— pe bază de $TiCl_3$, fabrică Belgia *11*,944
— recuperarea vanadiului *3*,241
— rezistența mecanică *3*,183
Cationi active — substanțe, determinări cu *1*,60
Cationiți anorganici — pe bază de fosfor și metale tetravalente *11*,883
Caustificare cu var — cercetarea procesului de *2*,115
Cărbune — cercetări privind gazeificarea *10*,850
— gazeificare la temperaturi scăzute *3*,253
— gazeificare, studiu *5*,402
— lichefiere catalitică *7*,592
— o nouă metodă, de gazeificare, Scoția *4*,340
— activ (Anthrasorb) *2*,165
Cărbuni — chimizare *11*,941
— hidrodesulfurizare îmbunătățită *10*,850
— utilizări, cercetare *12*,1035
CdF — Chimie — obținerea neopentilpolialcoolilor, Franța *2*,171
Celuloza — transformare în glucoză *12*,1036
CFS Săvinești — atelier de mecanică fină *4*,277
Chimia în Polonia — dezvoltare *9*,704
Chimia organică a sulfului — al 6^{lea} simpozion internațional 1974 Anglia *3*,206
Chimia produselor naturale — simpozion internațional Iunie 1974 Canada *4*,274
Chimia analitică — documentare *1*,85; *2*,174; *3*,264; *4*,352; *5*,415; *7*,601; *9*,779; *10*,859; *11*,948; *12*,1046
Chimie anorganică — documentare *1*,84; *3*,262; *4*,350; 5,413; *7*,599; *9*,777; *10*,858; *11*,946; *12*,1043
Chimie fizică, cinetică, cataliză — documentare *1*,83; *2*,172; *3*,260; *4*,348; *5*,412; *7*,598; *9*,777; *10*,857; *11*,945; *12*,1042
Chimie fizică generală și aplicată — a IV^a Conferință Republicană Sept. 1974 *5*,364; *10*,796
Chimie organică — documentare *1*,85; *2*,173; *3*,262; *4*,350; *5*,414; *7*,600; *9*,778; *11*,947; *12*,1045
Ciclohexan — după procedeul Atlantic-Richfield *4*,345
— după procedeul IFP *4*,345
Ciclohexanona — fabricare din benzen *1*,76
Ciclohexilamide — sinteză, caracteristici *2*,95
Ciclohoxilamina — borați și fosfați *11*,876
Claude — Heilandt — instalație de lichefierea gazelor, tip *2*,139
Clin-Midy — un nou centru de cercetări, Montpellier *3*,165
ClO_4 — dozare electrochimică *12*,1015
Clor — prin electroliza HCl deșeu Italia *7*,596
Clorat de sodiu — noi instalații Canada *5*,409
Clorat de sodiu și de potasiu — mărirea capacității, Spania *7*,597
Clorbenzen — reacție cu compuși organomagnezieni *6*,464
— reacție cu fenoxizi alcalini *6*,464
Clorbenzen-tricarbonil-crom — reacții de substituție *6*,461
2-R-5-clor(iod)-metil-1,3,4-oxadiazoli — reactivitate *1*,9
m-și *p*-clortoluen — reacție cu metoxid de sodiu *6*,464
Clorura de amoniu — descompunerea cu var *8*,637
— pulverulentă, preparare brevet *12*,960
Clorura de cetil-piridiniu — aplicații *4*,342
Clorura de cobalt — comportarea în emisie în flacără *2*,158
Clorura (iodura) de 2-R-5 (hexametilentetramoniu)-metilen-1,3,4-oxadiazol — obținere *1*,10
Clorura de litiu — analiză spectrografică *2*,155
Clorura de metil — fabricare, procedeul Transcat *11*,939
Clorura de sodiu — din apa mării, Brazilia *12*,1041
— Instalație din apa de mare, Iran *7*,597
— Instalație de electroliză, Algeria *11*,944; *12*,1040
— instalație de electroliză, India *4*,347
— suport pentru analiza cromatografică *9*,761
Clorura de vinil — prin oxiclorurarea etanului *2*,163

Cloruri de aminoalcooli simpli sau n-substituiţi — brevet *8*,689
Cobalt — separare de zinc *1*,57
— studiul comportării în emisie în flacără *2*,157
COED — procedeu cărbune-petrol-energie, S.U.A. 7,592
Coenzime — nouă tehnică de fixare *3*,253
Coloranţi — documentare *3*,263; *4*,351; *5*,415; *9*,778; *11*,947
— structură nafto(2,3-c) acridano(5,6-cd)pirazol-4,10-dionică *2*,107
Coloranţi antrachinonici — pentru fibre poliesterice *11*,873
Coloranţi aril-metanici bazici — determinarea borului *11*,923
Coloranţi cationici — cu structura pirazol-antronacridonică *9*,702
Coloranţi reactivi — consideraţii *5*,357
Colorom — sporirea capacităţii de producţie *4*,337
Contribuţii coordinative cu azot molecular *12*,
Combinatul chimic Rm. Vîlcea — producţie sporită *4*,277
Combinatul petrochimic Borzeşti — invenţii şi inovaţii *4*,337
Combustibil lichid curat — obţinere din cărbune *5*,404
Combustibil metilic — nou combustibil pt. motoare S.U.A. *4*,340
Combustibili gazoşi — din cărbune la scară indust. Italia 7,591
Complecşi tricarbonil-metal-aromatici — substituţie nucleofilă *6*,461
Complex petrochimic — Coreea de sud *5*,410
— Tailanda *2*,170
Componenţi volatili — separare din amestecuri lichide *1*,27
Comportare reologică — a materiei, interpretare *6*,466
Compuşi organe-magnezieni — reacţie cu clorbenzen *6*,464
Compuşi organo-metalici — obţinere *11*,939
— zerovalenţi, sinteza *12*, 1035
Controlul industrial — noi tehnici analitice *8*,679
Corcetina — mărirea difuziei oxigenului prin pereţii arteriali *11*,939
Coroziune — aliaje de zirconiu *5*,390
— comportarea oţelului inox. tip Cr-Mn-Ni *12*,1003
— comportarea oţelurilor austenitice *9*,735
— comportarea ţevilor de oţel la acţiunea sodiului *1*,76
— influenţa impurităţilor *11*,908
— inhibitori *11*,908
— atmosferică, inhibitori *10*,829
— oţelului inox 18/10, influenţe 3,232
Coroziune intercristalină — table placate cu oţel austenitic *2*,146
Coroziune sub sarcină — oţeluri inoxidabile *1*,43
— a utilajului chimic *7*,561
Criolit — aluminiu — electroliza ignee a sistemului *7*,553
Crom — determinarea urmelor de *10*,849
Cromatografia în fază gazoasă — analiza alcoolilor graşi C_7—C_{25} *10*,845
— determ. absorbţiei butadienei *4*,275
Cromatografia în strat subţire — analiza tensidelor cationice *10*,841
— aplicaţii *12*,1026
— la uleiuri volatile *2*,160
— studiul produselor de sinteză *4*,319
Cromatografia pe hîrtie — identificarea sulfatiazolului *3*,249
Cromatografia de repartiţie — gaz-lichid *8*,677
Cronică — 1,8; 26; 30; 40 *3*,188; 196; 206; *4*,274; 290; *5*,375; *8*,687; 9,767; *10*,796; 825; *11*,882; 922;
C.S.S. (cromatografia în strat subţire) — utiliz. react. Dragendorff *2*,151
Cumen — fabrică în R. S. Cehoslovacă *4*,347
Cupru — intensificarea exploatării în Peru *2*,170
— mine în Laponia, exploatare *2*,170
— recuperare, brevet *11*,872
— recuperare din deşeuri *5*,404

D

DAMN (diamino-maleonitril) — producţie semiindust. Japonia *1*,74
Date experimentale în chimie — verificarea normalităţii *12*,991
DBH — indicator pentru hipertensiune *5*,405
Derivaţi piridinici naturali — aplicaţii *12*,1026
Desalinarea apei de mare — aspecte economice *11*,937
Deşeuri lichide din sinteze organice — arderea *11*,937
Detergenţi — simpozion Bucureşti Oct. 1974 *11*,922
Detergenţi sintetici — fabrică în Danemarca *2*,170; *3*,259
Determinare amperometrică — determinare sulfit *1*,70
Determinare potenţiometrică — determinarea argintului *11*,926
Desinfectanţi formaldehidici — neiritanţi *1*,76
Dibenz-*p*-dioxin-2-acetiloxima — reacţie cu Pd. 7,573
Dibenz-*p*-dioxin-2-aldoxima — reacţie cu Pd. 7,573
Dibutilftalat — obţinere, brevet *8*,690
Dietilmercaptan — producţie Franţa *2*,170
Dimetiladipat — determinare gaz-cromatografică *3*,244
Dimetilizoftalat — determinare gaz-cromatografică *3*,244
Dimetiltereftalat — determinare gaz-cromatografică *3*,244
— fabricare procedeul Toray *4*,346
5,6-Dinitroacenaften-fosfonic acid — sinteza *1*,12
Dinitrogen — combinaţii coordinative *12*,961
Dioctilftalat — fabrică în Belgia *10*,855
4,4′-dipiridiliu — săruri cuaternare de... obţinere, brevet *11*,907
„Directhermom" — determinări prin termometrie directă *1*,63
Distilare — sinteza schemelor de... *3*,213
Distilarea aerului — o nouă instalaţie în Anglia *11*,944
Ditionit de sodiu — din formiat de sodiu *9*,775
Diverse — documentare *1*,86; *4*,352; *10*,859; *11*,948; *12*,1046
DMAA (N-N-dimetil-acril-amida) — un nou procedeu *2*,165
Documentare — 1,83—86; *2*,172—174; *3*,260—265; *4*,348—350; *7*,598—602; *9*,777—779; *10*,857—859; *11*,945—948; *12*,1042
Dodecil sulfat — determinare potenţiometrică *9*,748
Dragendorff — reactiv pentru C.S.S. *2*,151
Drojdia furajeră — unităţi de producţie în Cuba *10*,856
Dursban — un nou insecticid, Spania *12*,1041

E

Echilibre lichid-vapori — contribuţii şi orientări *6*,508
— Masa rotundă 9,768
Ecuaţie criterială — deducere *6*,494
Efluenţi cu petrol — purificare R.D.G. *4*,342
Electricitate — generare magneto-hidrodinamică *3*,253
Electrod — cu membrană lichidă *9*,748
Electrod de oxigen — obţinere, caracteristici *2*,119
Electrod-membrană — aplicaţii *10*,836
Electroliza ignee — a sistemului criolit-alumină *7*,553
Electrozi-membrane ion-selectivi — aplicaţii *8*,679
Elementul 104 — identificare *1*,76
Energie — Chimie — relaţii *6*,419
Enzime — îndepărtarea urmelor de impurităţi *9*,770
Epiclorhidrina — complex în Polonia *5*,411
— obţinere, brevet *11*,872
Epurarea apelor — reziduale cu vanadiu *4*,314
— staţie modernă, Florida *12*,1036
Epurare biologică — comportarea lindanului *11*,901
„EREN" 74 — dezvoltarea industriei chimice — cronică *9*,767
Esteri biciclici ai fosforului — toxicitate *9*,770
Eterocicli pentagonali cu azot — reactivitate *1*,9
Etilenă — un nou procedeu, Franţa 7,592
— problema asigurării cu materii prime *7*,594
Etilenglicol — determinare gaz-cromatografică *3*,244
Etilmercaptan — producţie, Franţa *2*,170
Etoxilare — determinarea gradului de 7,569
„Europlastique '74 Eurocaoutchouc" — Salonul internaţ. Paris *3*,188
Explozivi — metode de identificare *9*,770
Expoziţia de aparate şi instalaţii — Aprilie 1974 *5*,353

F

Facultatea de Farmacie Bucureşti — semicentenar, Cronică *1*,26
Farmacologie moleculară — al VII[lea] Simpozion, Israel *3*,206
Faze disperse — studiu hidrodinamic *12*,974
^{59}Fe de puritate radiochimică — obţinere *11*,913
Federaţia mondială a organiz. de ingineri — adunare generală, Sept. 1973 *1*,8
Fenol — adsorbţia pe schimbători de ioni *9*,727
— alchilare *4*,319
— corodarea metalelor *11*,905
— determinarea prin spectrometrie în infra-roşu *8*,685
— obţinerea anilinei din *2*,112
Fenoxizi alcalini anhidri — obţinere *2*,102
$Fer^{(II)}$ — complex cu proprietăţi redox, analoage hemoglobinei *4*,341
Fer — determinare spectrofotometrică *9*,744
— determinare în ape minerale *4*,328
Feromolibden — determinarea molibdenului *3*,239
Fibre de sticlă — cu diametrul foarte mic, trefilare *7*,592
— o nouă instalaţie, Anglia 7,597
Fibre poliacrilo-nitrilice — noi coloranţi cationici *9*,702
Fibre poliesterice — noi coloranţi antrachinonici pentru *11*,873
Fibre sintetice — din bazalt *12*,1036
— obţinerea materiei prime *2*,167
Filme subţiri de lichid — mişcarea ondulată *10*,811
Filtru de aer rotativ — cu autocurăţire *11*,872
Fisons HDH — procedeu fabricare acid fosforic *1*,82
Fluidizare — starea de strat străpuns *7*,538
Fluorură de aluminiu — o nouă fabrică în Tunisia 7,597
Fluoruri — tratarea aliajelor *4*,342
Fluxuri termice — în instalaţii petrochimice *9*,711
Formaldehida — o nouă fabrică în Japonia *5*,411
— perfecţionări în tehnologie *2*,166
Formiat de cobalt — comportare în emisie în flacără *2*,157
Fosfatare — analiza băilor de *2*,152
Fosfaţi de potasiu — procedeul Goulding-Pennzoil *9*,769
Fosfogips — valorificare, Polonia *3*,258
Fosfor anorganic intraeritrocitar — determinare *5*,394
Fotocelule — pentru captarea energiei solare, S.U.A. *4*,347
Fotometria de flacără — mărirea sensibilităţii *4*,325
Funingine — analiza cantitativă a depunerilor de *9*,724
Furfurol — instalaţie industrială, Polonia *3*,259
— uzine în Bolivia *1*,81

G

Gaz metan — conductă din U.R.S.S. în R.S.C. şi R.D.G. *2*,170
Gaze acide — tratare *9*,769
Gaze naturale — conductă din Africa de nord în Sicilia *2*,171
— conversia energiei chimice în energie electrică *3*,189
Gaze reziduale — purificare *5*,404
— recuperarea SO_3, Japonia *4*,347
Gelatine fotografice — determinarea amperometrică a sulfitului *1*,70
Gena artificială — o nouă etapă *3*,252
Gips — un nou procedeu de granulare, S.U.A. 7,592
Glamor V-1144 — un nou electrolizor *3*,253
Glicerina — aplicaţii *5*,405
Glicidilmetacrilat — instalaţie în S.U.A.
Glicolieteri — amestecuri binare *6*,472
Goulding-Pennzoil — procedeu de fabricare a fosfaţilor de K *9*,769
Gradienţi de temperatură — mişcări superficiale generate de *6*,476

H

Heterocicli pentagonali cu azot — activitate citostatică potenţială *4*,269
Hexaclor benzen — conţinut admis în grăsimi *2*,165
— din triclor benzen şi clor *2*,163
Hexafluoroacetilacetona — determinarea ferului *9*,744
Hexametafosfat de sodiu — o nouă tehnologie *3*,259
Hexametilamin-diaminadipat — instalaţie în Spania *3*,259
Hexametilentetramina — reacţii *1*,10
Hidrazidă cu acţiune antimicotinică — preparare, brevet *8*,690
Hidroborarea — etapă în sinteza prostaglandinei *3*,252
Hidrocarburi aromatice din uleiuri — determinarea structurii *12*,1010
Hidrocarburi — obţinerea proteinelor prin biosinteză *10*,781
Hidrochinonă — fabricare după procedeul P-DI-PB, Japonia *3*,259
Hidrochinonoxidul disodic — condensare *2*,102
Hidrogen — obţinere din apă, studii *4*,342; *9*,769
8-Hidroxichinolina (oxina) — noi aplicaţii analitice *3*,249
Hidroxid de sodiu — electrolitic, R. P. Ungară *5*,411
ß-Hidroxietilamide — sinteză, caracteristici *2*,95
Hipoclorit de sodiu — aluminiu în soluţii de *4*,311
Hooke — ecuaţia lui..., aplicaţii *6*,466

I

Iod — dozare electrochimică *12*,1015
Iaşi — Întreprinderea de antibiotice, realizări *8*,622
ICECHIM — microproducţia a diferite produse *4*,277
ICET-5 — conferinţă de inginerie cryogenică, Japonia 1974 *3*,206
Ierbicide şi fungicide — degradare biologică 9,770
Industria anorganică — documentare *1*,84; *2*,173; *3*,262; *4*,350; *5*,414; *7*,599; *9*,777; *10*,858; *11*,946; *12*,1044
Industria anorganică — noi procedee *11*,940
Industria chimică — acordarea unor înalte distincţii *5*,356
— calculaiea maşinilor la diferite temp. I *3*,217
— calcularea maşinilor la diferite temp. II *8*,648
— R. S. Cehoslovacă, dezvoltare *11*,942
— creşterea productivităţii muncii *8*,612
— „EREN" 74 *9*,767
— în R. P. Polonă dezvoltare *2*,170
— în ţările socialiste, dezvoltare *2*,166
— în U.R.S.S., dezvoltare *2*,170; *9*,772
— perfecţionări tehnologice *10*,853
— preţul de cost al unor produse *10*,854
— problema preţurilor materiilor prime *7*,596
— Proectul de Directive 1976—1980 *9*,693
— promovarea investiţiilor, reuniune internaţ. Dec. 1974 Bucureşti *10*,825
— realizări *4*,337
— utilaje din materiale anticorozive *8*,657
— trei decenii de dezvoltare *8*,605
— franceză, dezvoltare *3*,259
— jugoslavă, dezvoltare *9*,771
— R.D.G., dezvoltare *5*,410
Industria chimică organică — documentare *2*,174; *3*,263; *4*,351; *7*,601; *9*,779; *11*,947; *12*,1045
— noi tehnologii *11*,940
— problema materiilor prime *5*,407
Industria petrochimică — dezvoltare pe plan mondial *4*,344
— în R. P. Polonă în 30 de ani *11*,934
— în U.R.S.S., dezvoltare *10*,855
— noi procedee *11*,940
Inginerie chimică — documentare *1*,83; *2*,173; *3*,261; *4*,349; *5*,413; *7*,599; *9*,777; *10*,857; *11*,945; *12*,1043
Inhibitori — combaterea coroziunii la unele oţeluri *11*,908
— de tripsină şi Kallicreină *11*,932
Insecticide, fungicide, aficide — produse noi, Anglia *3*,259
Insecticide organo-fosforice — o nouă instalaţie, Polonia *7*,597
Instalaţii complexe de rectificare — optimizarea *6*,499
Institutul mondial al fosfaţilor *1*,77
Ion azotic (NO_3^-) — dozare volumetrică *3*,247
Ion feros — oxidare pe anozi de grafit *8*,645
Ionoforeză — separarea zincului de cadmiu *10*,839
Isomar — procedeu de obţinere a paraxilenului *2*,168
Izocronciclotron — în Elveţia *12*,1036

Î

Îngrăşăminte — dezvoltarea producţiei în ţările socialiste *3*,255
— documentare *1*,84; *2*,173; *4*,350 *5*,414; *7*,600; *9*,778
— pe bază de amoniac şi uree Irak *9*,775
— procedee *5*,407
— producţie şi consum mondial *11*,938
— proiectarea a 5 mari instalaţii în S.U.A. *3*,258
— cu conţinut ridicat în potasiu, Anglia *7*,592
Îngrăşăminte chimice — în Cehoslovacia *9*,772
— progrese *1*,79
— situaţia comerţului pe plan mondial *7*,593
Îngrăşăminte complexe — combinat Florida *1*,82
— instalaţii noi, Irak, *5*,410
— o nouă fabrică, Pakistan *5*,410
— o nouă fabrică, Republica Togo *7*,597
— noi instalaţii, Iran *5*,410
— proiectarea a 2 fabrici în Tunisia *3*,259
Îngrăşăminte cu azot — complex gigant în U.R.S.S. *1*,81
— consumul mondial *1*,80
— fabrică în Egipt *9*,775
— dublarea producţiei, Polonia *10*,856
— reducerea costurilor *10*,582
— un nou complex în S.U.A. *7*,597
Îngrăşăminte cu fosfor — dezbatere Dec. 1973 Constanţa *1*,40
— din zgură fosfatică, Anglia *7*,597
— obţinere *10*,851
Îngrăşăminte fosfatice — consum mondial *3*,254
— creşterea preţurilor materiilor prime Maroc 4,343
— dezvoltarea industriei U.R.S.S. *1*,77; *4*,343
— preţuri şi consum *12*,1034
Îngrăşăminte potasice — nou complex în U.R.S.S. *7*,596
Întreprinderea de detergenţi Timişoara — noi produse *4*,337
Învăţământul superior — dezvoltare *8*,618

J

Jaerj-Ebara — distrugerea „smog"-ului prin radiaţii *2*,164

K

„KemteK" 3 — Congres internaţ. de ingin. chimică 1973, Danemarca *3*,206

L

Lac epoxidic — pentru acoperiri decorative *1*,75
Lacuri-pulbere ionomerice — protejarea suprafeţei sticlei *1*,75
Lacuri şi vopsele — documentare *7*,601; *9*,779; *12*,1044
Laser cu neodim — pentru comunicări prin sateliţi *1*,76
Leipzig — Tîrgul de primăvară 1974 *4*,290
Lichefierea gazelor — economicitatea instalaţiilor *2*,136
Lichide în fierbere — transfer de căldură, calcul *1*,31
Lichide nenewtoniene — hidrodinamica filmelor subţiri *6*,512
— curgerea bulelor de gaz prin *6*,512
Lindan — comportare la epurare cu nămol activ *11*,901
Linde — instalaţie de lichefierea gazelor tip *2*,136
Lisina — sinteză *9*,774
— sintetizare din acrilonitrili *10*,849
Litiu — realizarea unei baterii cu un electrod de *4*,342
Litiu — clor — baterie regenerabilă *12*,1036
Lubrifiant sintetic — pe bază de poliglicoli, Franţa *1*,76

M

Macromolecule — Simpozion IUPAC Spania 1974 *3*,206
Magneţi — pe bază de cobalt/pămînturi rare *3*,253
MAN (metacrilonitrili) — reacţie de amidare *1*,13
Mangan — zăcămînt bogat în Oc. Atlantic *3*,253
MAP (fosfat monoamoniacal) — utilizări *1*,74
Masa rotundă — echilibre lichid-vapori — cronică *9*,768
Maşina de extrudere cu disc — calcule *6*,518
Materiale plastice — eventuală acţiune cancerigenă, *7*,592
Materiale plastice şi cauciuc — a 4ª Conferinţă Europ. Paris 74 *3*,188
Materii prime pentru detergenţi — cronica *11*,922
Medicamente — documentare *3*,263; *4*,351; *5*,415; *7*,601; *11*,947; *12*,1044
— fabrică în Indonezia *2*,170
Mercur — din ape reziduale, îndepărtare *5*,404
— obţinere din minereuri sărace *4*,342
Metacrilamida — hidroliza *1*,14
Metacrilat de metil — sinteza *1*,13
— schemă instalaţie *1*,15
Metale grele — determinare concomitentă în ape reziduale *7*,585
Metalglass — aliaje amorfe *4*,341
Metan — instalaţie de oxiclorurare, Japonia *12*,1041
Metanol — fabrică în Coreea de Sud *7*,597
— fabrică la Villers-Saint Paul, Franţa *1*,82
— utilizare drept combustibil *1*,78 *9*,770
— instalaţie gigant în Arabia Saudită *9*,776
— o nouă fabrică, Islanda *11*,944
Methocel-eter de metilceluloză — instalaţie în R.F.G. *4*,347
Metilat de sodiu — metode de analiză, consideraţii *4*,335
Metil-benzen — solvent în C.S.S. *2*,160
Metilenciclo-butani — reacţii de cicloadiţie *9*,695
α-Metilstiren — oxidare în fază lichidă *3*,179
Metionină — o nouă fabrică în Franţa *11*,944
— o nouă fabrică în R.F.G. *4*,347
— o nouă fabrică în S.U.A. *9*,776
— producţie şi consum mondial *2*,169
2-p-metoxifenil-5-R-1,3,4-oxadiazoli — activitate citostatică potenţială *4*,269
Microelemente — determinare în ape minerale *11*,917
„Minoperu" — Compania minieră de Stat din Peru *2*,170
Minoxidil — medicament pentru păr *1*,76
Mioglobină — sintetizarea părţii active din *4*,340
Mişcări superficiale — hidrodinamica *6*,476
Mobil SHC — nou lubrifiant pentru motoare *2*,165
Model cinetic — la amestecuri multicomponente *6*,449
Model matematic — al fenomenelor de transfer *6*,504
Modelare macrocinetică — analiza oxidării catalitice a CO *4*,285
Modelarea-instalaţiilor chimice *2*,128
— procesului de obţinere a tiosulfatului de Na *7*,533
— procesului de prăjire a piritelor *10*,797
— în chimie, aplicaţii *3*,197
Modelarea matematică — a reactorului de stiren *6*,430
— optimizarea proceselor tehnologice *1*,1
Modele fizice şi matematice — reacţii eterogene *6*,484
Modele macrocinetice — prăjirea piritelor *10*,797
Modele matematice — optimizarea bilanţurilor de materiale *3*,207; *4*,291
— în sisteme chimice *6*,491
Molibden — determinare în aliaje fero-molibden *3*,239
— oxalaţi complecşi, analiză termică *1*,68
Mono- şi diglicoli-eteri — amestec cu alcooli normali şi izoalifatici *10*,788
Monoetanol amina — desulfurarea fracţiunii C_3—C_5 *6*,443
Monomeri — tehnologii *2*,167
Monoolefine superioare — oxidare în fază lichidă *2*,125
Monoxidul de carbon — din gaze de sinteză, recuperare S.U.A. *11*,944
Morfolide — sinteză, caracteristice *2*,95
2-R-5(morfolil (I)-metil-1,3,4-oxadiazoli (III) — obţinere *1*,10
Morfolină — reacţie cu 2-R-5-clor(iod)-metil-1,3,4-oxadiazoli *1*,10

N

Naftilamine — titrare conductometrică *9*,751
Negru de fum — determinări de R.E.S. *4*,275
Neopentil polialcooli — o nouă uzină în Franţa *2*,171
Newton — ecuaţia lui, aplicaţii *6*,466
Nichel — aliaje, reducerea vibraţiilor la temp. înalte *10*,850
— dezvoltarea industriei extractoare Puerto Rico *12*,1041
— dizolvare anodică în curent ondulat *9*,730; *11*,896
— electrozi de gaz din. . . parametrii *11*,889
— instalaţie de afinare, Canada *4*,347
— catalizator superactiv *10*,850
Nitriloxizi aromatici — reacţii de cicloadiţie *9*,695
2-Nitrozo-l-naftol — determinarea paladiului *8*,671
NO_3^- — dozare electrochimică *12*,1015
Nonilfenoli— produse de reacţie, studiu *4*,319
Noroaie cu mercur — tratare *2*,165
Nortron — un nou ierbicid *11*,939

O

Ocna Mureş — UPSOM la a 80-a aniversare *8*,627
Olefine — creşterea consumului Piaţa Comună *5*,403
Optimizarea proceselor tehnologice — modelare matematică *1*,1
Orto-diclorbenzen — separare de para-diclorbenzen *8*,633
Osmoza reversibilă — purificarea apei *9*,775
Oţel — fabricare directă, Japonia *1*,76
Oţel austenitic — coroziune intercristalină *2*,146
Oţel inox. 18/10 — comportare electrochimică *12*,1000
— comportare la coroziune şi pasivizare *3*,232
Oţel inox. — un nou procedeu *2*,165
Oţel inox. austenitic — comportare la coroziune *9*,735
— tip Cr-Mn-Ni, comportare la coroziune *12*,1003

Oţeluri inox. — coroziunea sub sarcină *1*,43
Oxalamida — un nou procedeu de fabricare *5*,403
Oxalaţi complecşi ai molibdenului — analiza termică *1*,68
Oxazolone — aminoliza *2*,95
Oxazolone nesaturate — alcooliza *7*,525
Oxid de carbon — oxidare catalitică — model matematic *4*,285
Oxid de magneziu — din apa Mării Moarte *7*,590
Oxidarea în fază lichidă — a monoolefinelor super. *2*,125
Oxigen — uzină pentru producerea *4*,347
Oxizi de azot — determinare — rezonanţă magnetică *3*,253
— metode moderne de determinare în aer *9*,753

P

PACER — modele matematice *2*,128
Paladiu — determinare în roci *10*,833
— din catalizatori, determinare *8*,671
— reacţii *7*,573
Para-diclorbenzen — separare de orto-diclorbenzen *8*,633
n-Parafine — din petrol şi motorină, determinare *12*,1030
Para-xilen — noi instalaţii U.R.S.S. *5*,410
Pasivare — determinarea curentului critic de *2*,142
Pasivizarea — oţelului inox. 18/10, influenţe *3*,232
Paza contra incendiilor — aplicarea cercetării ştiinţifice *1*,51
Pământuri rare — ca substanţe antişoc *11*,937
Pătratul greco-latin — aplicaţii în chimie *7*,543
Pentaeritritol — Burchhausen, dublarea producţiei *1*,82
— nou procedeu de fabricare, India *7*,592
n-Pentan-H_2S-MEA — desulfurare *6*,443
— echilibru în sistemul lichid *6*,443
B-10-Permasep — permeator pentru desalinarea apei de mare *2*,165
Pesticide — preparare *7*,592
Petrochimie — documentare *5*,415; *9*,779; *12*,1045
Petrol — din şisturi, obţinere „in situ" S.U.A. *7*,592
— o mare rafinărie în Jamaica *3*,259
Phillipsburg — uzină de produse organice speciale *1*,81
Picrat de guanetedină — aplicaţii analitice *4*,330
Pile de combustie — cu combustibil lichid *2*,119
Piperidide — sinteză, caracteristici *2*,95
2-R-5 (piperidil(I'))-metil-1,3,4-oxadiazoli (II) — obţinere *1*,10
Piperidină — reacţii *1*,10
Pirite — prăjire, modele macrocinetice *10*,797
Platină — determinare în roci *10*,833
Plumb — microdeterminare *7*,577
Polarizare catodică — în electroliţi cianurici *10*,822
Poliamidimide — o nouă instalaţie în Italia *3*,259
Policlorură de vinil — umpluturi active, brevet *8*,689
Polietilentereftalatadipat — analiză gaz-cromatografică *3*,244
Polietilen-tereftalat-izoftalat — analiză gaz-cromatografică *3*,244
Polietoxilarea — aminelor naftenice *6*,435
Poliimide — cu fluor, obţinere, Anglia *3*,251
Poluare — documentare *3*,265; *7*,602; *9*,779; *12*,1046
Poluarea aerului — control *9*,753
— noxe *9*,770
Poluarea apei — poluanţi organici, determinare *9*,761
Populaţia-resursele naturale şi mediul înconjurător — Simpozion Bucureşti, August 1974 *8*,687
Potasiu — determinare în microprobe eritrocitare *4*,325
Potasiu metalic pur — fabrică în India *10*,855
Precizia măsurătorilor în probleme de chimie *4*,304
Prelucrarea gazelor — nou complex în U.R.S.S. *11*,943
Premiul „Ghe. Spacu"-pe 1969, 1970, 1971, 1972 *3*,178
Premiul "Nicolae Teclu"-pe 1969, 1970, 1971, 1972, *3*,178
Premiul "Nobel" de chimie 1973 *3*,206
Presiuni foarte înalte — măsurare *6*,453
Procese chimice industriale — stoichiometria *6*,438
Productivitatea muncii — în industria chimică *8*,612
Produse petroliere — consum în industria petrochimică *11*,941
Programare dinamică — utilaj chimic *2*,133
Programe de calcul — la sisteme de reactoare în serie *11*,886
Progrese în chimie — *1*,74—77; *2*,163—165; *3*,251—253; *4*,340—342; *5*,402—405; *7*,500—592; *9*,769—770; *10*,849—850; *11*,937—939; *12*,1035
Propilena — hidratare la alcool izopropilic *2*,163
— obţinerea acroleinei din *2*,169
Prostaglandina — în tratarea ulcerului gastric *11*,939
— nouă etapă în sinteză, S.U.A. *3*,252
— sinteze *5*,405
Protecţia mediului înconjurător — Conferinţa internaţ. Sept. 1973 *1*,8
Protecţia anticorosivă — grunduri pentru. . ., brevet *11*,927
— aprecierea eficacităţii *2*,142
— Simpozion R.D.G. 1974 *3*,206
Proteine — din deşeuri sulfitice 1,82
— fabricare din hidrocarburi *10*,781
— înlocuitori *12*,1040
— din normal parafine R. P. Polonă *7*,592
— din seminţe de bumbac *3*,253
— obţinere prin bio-sinteză *10*,852
— sintetice pe bază de etanol *11*,939; *11*,944
— sintetice în hrana animalelor *2*,165
— sintetice o nouă tehnologie, Cehoslovacia *3*,258
Pyronina G — reacţie cu bismutul *9*,746

R

Radiochimie — documentare *10*,859; *12*,1043
Rafinărie de petrol gigant — în Golful Persic *4*,347
Răşina ABS — recuperare *12*,1036
Răşini epoxi — cu solidificare rapidă *10*,850
Răşini pentru obţinerea adezivilor — fabricare *4*,347
Reacţii eterogene lichid-lichid — modele fizice şi matem. *6*,484
Reacţii redox — sistem arsenit/arseniat *10*,826
Reactoare — pentru sinteza amoniacului *7*,547
— în serie, programe de calcul 11,886
Reactor de stiren — modelare matematică *6*,430
Recenzii — *1*,56; *3*,212; *231*; *4*,284, 306, 313, 318; *6*,442, 456, 483, 503, 507; *7*,531; *8*,691; *10*,860; *11*,881, 888, 936; *12*,999, 1002, 1005
Rectificare — instalaţii complexe, optimizare *6*,499
R.E.S. (rezonanţă electronică de spin) — determinări *4*,275
R.F.G. — acord colaborare U.R.S.S. *2*,170
— învăţământ şi necesar cadre *1*,46
Roci fosfatice — îmbogăţire, Venezuela *11*,944
Rodiu — determinare în roci *10*,833

S

Săruri de potasiu — depozite Polonia, exploatare *3*,259
— desvoltarea producţiei U.R.S.S. *12*,1038
Scheme complex interconectate — secvenţa de calcul *4*,295
Schimbători de ioni AT-1 — separarea Zn^{2+} de Co^{2+} *1*,57
„Schimbul ionic în Chimie" — Simpozion *8*,688
Semiconductor — în infra-roşu, pentru laser *4*,342
Senzori electrochimici — electrozi cu membrană lichidă *12*,1015
Separări termice — Simpozion internaţ. Dresda Sept. 1974 *11*,882
Sherwood — numărul, dependenţa de acceleraţia vibraţională *6*,482
Silice activă — procedeul PPG Italia *5*,411
Siliciu-32 — izotop de viaţă lungă, obţinere *5*,403
Simpozion internaţional — chimia produselor naturale *4*,274
Sisteme chimice — simularea bilanţurilor de materiale *6*,491
Sisteme chimice complexe — aplicaţii ale modelului matematic *4*,291
— optimizarea bilanţurilor de materiale *3*,207
Site moleculare — granulare *5*,376
Site vibratoare — criterii de optimizare *4*,299
SMAA (Sulfat de metacrilamidă) — obţinere *1*,13
Soda — fabrică, tehnologie românească în Iran *3*,259
— o nouă uzină în Bulgaria *2*,171
Sodiu — determinare în microprobe eritrocitare *4*,325
Sohio — procedeu de obţinere a anhidridei maleice *2*,165
Soluţia reziduală — de la fabricarea sodei, valorificare *11*,939
Soluţii epuizate — regenerare *9*,769
Soluţii neapoase — Conferinţă internaţ. Austria 1974 *3*,206
Sommelet — reacţia *1*,9
Sorbitol — instalaţie U.R.S.S. *7*,596
SPE — electrolit polimeric solid *2*,164
Spectre de absorbţie în UV — hidrocarburi aromatice din uleiuri *12*,1010
Spectre RPE — descompunerea termică a benzofenonazinei *4*,273
Spectrofotometria de absorbţie atomică — microelemente în ape *11*,917
— determinarea paladiului *8*,671
— determinarea titanului *7*,582
Spectrofotometria în infra roşu — determinarea fenolului *8*,685
Spectrografia de emisie — analiza unor compuşi de litiu *2*,155
Spectrografie — determinarea Pt, Pd, Rh, Au, *10*,833
Spectroscopie — al 20lea Simpozion Canadian 1973 *3*,196
Spectroscopie atomică — a 4a Conferinţă internaţională Canada 1973 *3*,196
Spectroscopie cu laser — determinarea oxizilor de azot în aer *12*,1036
Spectroscopie de absorbţie atomică — propuneri pt, nomenclatură *5*,399
Spectroscopie în infra roşu — structura tensidelor cationice polietoxilate *7*,569
— aplicaţii *4*,319
Speichim — contract colaborare China *1*,81
Spiroizoxazolone — de la metilenciclobutan *9*,695
Steroizi — noi sinteze *9*,699
Sticla — determinarea Ba prin termometrie directă *1*,63
Stimulatoare cardiace — baterie chimică pe bază de Na şi Br *11*,938
Stimulator de creşterea plantelor — brevet *11*,872
Stiren — procedeul Lummus — Monsanto *4*,346
— procedeul Union Carbide-Badger *4*,346
— reactor, modelarea matematica *6*,430
Stirofos — un nou insecticid *1*,77
Strat fluidizat — stabilitatea structurii omogene *6*,488
Stratul străpuns — ca un aspect al fluidizării *7*,538
Substanţe fito-farmaceutice — documentare *2*,174, *5*,415, *7*,601
— o nouă instalaţie în Franţa *4*,347
Substanţe pure, Semiconductori — documentare *1*,84. *2*,173. *3*,262. *4*,350. *5*,414. *7*,599. *10*,858. *12*,1044
Substituţie nucleofilă — complecşi tricarbonil-metal-aromatici *6*,461
Sulfat de cobalt — comportare în emisie în flacără *2*,158
Sulfatiazol — identificare *3*,249
Sulfaţi dubli — cu taliu, solubilitate *9*,741
Sulfit — determinare amperometrică *1*,70
Sulfură de carbon — o nouă fabrică în Polonia *3*,259
Superconductor — compus de niobiu-germaniu *2*,165
Superfosfat — instalaţii modernizate, R. P. Ungară *7*,597
Susceptibilitate magnetică — determinare *1*,17

Ş

Şcoala profesională Năvodari — 10 ani de activitate *4*,337
Şisturi bituminoase — extracţia petrolului „in situ" S.U.A. *7*,592
— sursă de materii prime *9*,770
Ştiri din întreprinderi — *4*,277; 337

T

Tailanda — complex petrochimic *2*,170
Talc — determinare termoanalitică *5*,395
Taliu — solubilitatea unor sulfaţi dubli *9*,741
Temperaturi joase — expresia randamentului energetic *10*,816
Tenside — pe bază de amine polietoxilate *7*,569
Tenside cationice — analiza *10*,841
— comportare *5*,371
— pe bază de amine naftenice *6*,435
Termoanaliză — a 4a Conferinţă internaţională Budapesta Iulie 1974 *3*,206
Termometrie — dozarea H_3BO_3 şi B_2O_3 *11*,928
Termometrie directă — dozarea bariului din sticle *1*,63
Termoregulator — cu traductor termorezistiv *1*,41
Tetraclorura de siliciu — o nouă fabrică în R.F.G. *4*,347
Thermal Vortex Burner — arzător special *11*,937
TIB'74 — Tîrgul Internaţional Bucureşti Oct. 1974. Cronică *11*,912
Tiosulfat de sodiu — modelarea procesului de obţinere *3*,197. *7*,533
Titan — determinare prin spectrofotometrie de absorbţie atomică *7*,582
Titrare conductometrică — a naftilaminelor *9*,751
Tîrgul internaţional tehnic — Poznan Iunie 1974 *5*,375
p-Toluen-sulfonat — dozare electrochimică *12*,1015

Tovex — un nou exploziv *9*,770
Traductor termorezistiv — pentru termoregulatoare *1*,41
Tranchilizante — sinteza *11*,869
„Transcat" — procedeu valorificare deşeuri *3*,252
— procedeu fabricarea clorurii de metil *11*,939
— aplicare la obţinerea clorurii de vinil *2*,163
Transfer — modelul matematic al fenomenului de *6*,504
Transfer de căldură — factori care influenţează *1*,37
— modelare *1*,34
— studiu analitic *6*,445
Transfer de căldură şi de masă — seminar internaţ. Jugoslavia 1974 *3*,206
Transferul de masă — în lichide pseudo-plastice *6*,426
Transformări de fază — măsurarea presiunilor foarte înalte *6*,453
Triacetat de celuloză — o nouă fabrică în U.R.S.S. *4*,347
Triclor benzen — clorurare *2*,163
Trioxidul de bor — dozare cu metoda termometrică *11*,928
Tri-n-propilborat — catalizator *2*,125. *3*,179
Tripsină şi Kallikreină — inhibitori *11*,932
Tronton — ecuaţia lui. . ., aplicaţii *6*,466
Tutun — surogat din celuloză din lemn, Anglia *1*,76

U

Ucarsep — nouă tehnologie de ultrafiltrare *9*,770
Ulei volatil — din frunze de nuc, cercetări *3*,242
Uleiuri volatile — cromatografia în strat subţire *2*,160
Unguent oftalmic — brevet *8*,690
Uraniu — determinarea speciilor complexe în prezenţa Cl *5*,367
— importuri, creştere *9*,775
— îmbogăţire *4*,347
— recuperare *11*,939
Uree — aplicaţii *12*,1030
— bazat pe gazeificarea cărbunelui, fabrică India *7*,597
— fabrică în Brazilia *2*,171
— fabrică în Albania *7*,597
— o nouă uzină în U.R.S.S. *11*,943
— granulată — îngrăşăminte S.U.A. *11*,938
Ureofosfaţi de amoniu — îngrăşăminte *11*,938
U.R.S.S. — cooperare tehnico-ştiinţifică cu S.U.A. *5*,403
— acord de colaborare tehnico-ştiinţifică cu R.F.G. *2*,170
Uscarea materialelor — mecanismul *6*,456
Utilaje chimice — determinarea gradului de libertate *12*,987
Uzina de sodă-3 — al doilea calcinator *4*,277
Uzina de utilaj chimic Găeşti — extindere *4*,337

V

Vaccin — pentru tratarea febrei fînului, Anglia *7*,592
Vanadiu — epurarea apelor reziduale *4*,314
— recuperare din catalizatori *3*,241
Var — din carbonat de calciu precipitat *2*,115. *8*,637
— grad de transformare *1*,23
— determinarea CaO activ *1*,21
— testare pentru utilizare în indust. sodei *1*,21
VEB-Leuna-Werke — produse şi procedee *4*,338
Verde de malachit — reacţia cu acidul fosfovanado-molibdenic *6*,521
Vitamina B12 — fabricaţie industrială *4*,279
Vitamina H — acid p-amino-benzoic, dozare *12*,1013
Vitamina Q — confirmarea existenţei *4*,341

X

Xenon — compus cu azot *12*,1035
p-Xilen — procedeu de purificare *11*,937

Z

Zahăr — înlocuitor pe bază de aminoacizi *1*,81
Zinc — recuperare din deşeuri *5*,404
— separarea de Cd prin ionoforeza *10*,839
— separare de Co pe schimbători de ioni *1*,57

Autori de cărţi recenzate

A

Avram Margareta *12*,1002

B

Băiulescu G. E. *9*,718
Beral E. *4*, 284
Bikerman *10*,860
Boldirev *3*,212

C

Camman K. *6*,503
Ceauşescu D. *6*,465
Acad, Ceauşescu E. *7*,531
Cristea G. *6*,507

D

Acad. Drăgulescu C. *8*,691

E

Erdey-Gruz Tibor *12*, 1005

G

Gmelin *11*,881; 888; 936
Goldish D. M. *6*,483

H

Hamilton C. L. *4*,306
Harris E. R. *6*,483
Henderson R. B. *6*,483
Holland W. *3*,231

J

Jonnson J. C. *12*,999

L

Luca C. *6*,442

M

Marsi K. L. *6*,483
Mayfield D. L. *6*,483
Meyer K. *3*,212

N

Născuţiu T. *9*,718

O

O'Haver T. C. *4*,318
Osborne C. E. *6*,483

P

Petrovici E. *8*,691

S

Schulmann S. G. *4*,318
Szabadvary F. *4*,313

W

Winefordner J. D. *4*,318

Z

Zapan M. *4*,284

Titlul cărţilor recenzate

Antidăunători *12*,1002
Annual Reports on Analytical Chemistry *1*,56
Antoine Laurent Lavoisier *4*,313
Aqueous solutions *12*,
Cercetări în domeniul sintezei şi caracterizării compuşilor macromoleculari *7*,531
Chemistry in the Environment *4*,306
Chimie organică ed. a Va *4*,234
Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden *6*,503
Die Chemische Industrie und ihre Helfer 1973—1974 *6*,455
Die Nomenklatur in der organischen Chemie *5*,231
Festkörper Chemie. Beiträge aus Forschung und Praxis *3*,212
Feams *10*,860
Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie. Band 13 *11*,881
Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Silber Teil B 4 Verbindungen *11*,888
Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Natrium. Register *11*,936
Introducere în chimia anorganică modernă. *8*,691
Luminescence Spectrometry in Analytical Chemistry. *4*,318
Manualul inginerului chimist vol. I şi II *8*,691
Metode fizice de analiză a urmelor *9*,718
Nonograme pentru proiectare în industria chimică *6*,507
pH-ul şi aplicaţiile lui *6*,442
Probleme de chimie organică (trad. din lb. engleză) *6*,483
Spectrochemical Methods of analysis *4*,318
Tratarea statistică a datelor chimico-analitice *6*,465
Tablet Manufacture *12*,999
Transport phenomena *12*,1005

Autorii brevetelor de invenție recenzate

A

Anghel Cecilia 8,690
Apostol Ionică 11,872

B

Băncilă Virgil 11,927
Belțoș Arghiris 8,689
Brătulescu Ortensia 11,927
Bucur Filip 8,689
Bunea Petre 12,960

C

Cachiță Dorina M. 11,872
Calmic Rodica-Tereza 12,986
Căn.ărașu Constantin 8,689
Cheleș En.ilia 12,978
Cornilescu Dan 8,689
Cruceanu Ion 8,690
Cuipe Iuliu 12,986
Cosmescu Constantin 12,973
Crișan Teodor 12,960

D

Dumitrache Mircea 8,689
Dumitrescu Elena 11,907

F

Fantu Constantin 11,927
Filipovici Constantin 8,690

G

Gavrilescu Hari 12,955
Georgescu Vasile 12,978
Ghimpu Petre 8,689
Gogoangă Nicolae 11,872
Goidea D. 11,905
Grigorescu Emanoil 8,689
Grosu Nicolae 11,872
Guran Constantin 8,689

I

Ionescu Vintilă 12,955

H

Hociung Jana Sofia 8,689

K

Knejew Mața 11,907
Koropitzer Rodica Angela 8,690

L

Lungu Gheorghe 8,689

M

Manea Ștefan 8,689
Mangiuca Avram 8,690
Maniu Grigore 11,927
Melian Emil Ioan 12,986
Mihăilescu Gheorghe 11,872
Mirea Ion 8,689
Mitrofanovici Victor 8,689
Mosang Aurora 12,978

N

Neamțiu Florea 11,907
Neamțiu Ileana 11,907
Nichiforescu E.-Angela 12,955
Nistor Ioan 8,690

P

Paraschiv Cristea 11,872; 11,
Petruc Teodor 11,872; 11,905
Pleșu Doru 11,872
Pop Ioan 8,690
Popescu Livia 11,872; 11,905
Popovici Gheorghe 11,872
Pușcașu Victor 8,689
Pătrașcu Nicolae 12,960
Petculescu Amalia 12,973
Pop Ioan 12,986

R

Romașcanu Petre 11,872
Roșca Lellya 12,955
Rus Iulian 11,927
Rusu Georgeta 8,689

S

Sauciuc Tatiana 8,689
Scodigor Cristina 11,872
Selgianu Dinu 11,872
Selmiciu Iosif 8,689
Silberg Alexandru 8,690
Stoica Ion 11,905
Săvulescu Vasile 12,973

T

Tabacsik Tiberiu 12,986
Tănase Cornelia 12,955
Todor Viorel 12,986
Trandafirescu Gheorghe 11,872

V

Vaisbuch Clara 11,927
Vaisbruch Bernard 12,960
Velea Ioan 12,955
Vilceanu Radu 11,907

W

Wexler Teodor 8,689

Z

Zilbermann Lety 8,690

BREVETE ROMÂNEȘTI ÎN SUCCESIUNEA NUMERICĂ

Nr. Brevet	Nr. dosar OSIM	Clasificare internațională (CIB)	Clasificare națională (RSR)	Clasificare zecimală (CZU)	Sursa din Rev. de Chimie
51753	54014	CIB C07d 33/34	12 q 1/12 q 13	546171.5	8,690
52806	59807	C07c 69180	120.14	667.7/547.216	8,690
54192	57658	C07d 51/04	12 p. 6	547.861.3	8,689
54877	65042	A61K 9/06	30h 9/04	616.31/616.08	8,690
55389	64645	A61K 19/00 A61K 25/00	30h 2/03	615.816	8,689
55392	64848	C09d.5/08 C09d.3/64	22g.7/02;22h.5	620.197,6	11,927
55396	65207	C01g 3/02	12n 3/02	661.84	11,872
55398	66247	C087 3/30	39c, 25/01	678.743.22	11,927
55946	65741	C070 89/00	12q 32/21	547435	8,689
56095	68626	C07d 57/24 C07d 57/26	12p 1/01; 451,9/22	547.828.07	11,907
56150	61796	H01b 3/44 C07c 51/52	21c 2/14; 21c 2/34 12.0,11	667.7; 547.2/6	8,689
56299	64111	C07d 5/12	12,0.21;30h, 2/20	5474666	8,689
56308	65701	A01n 5/0011 A01n 21/02	45L, 5/0011; 45L 21/02	632.95;546/54	11,872
56340	64012	C07g 3/00	30b, 2/03	615838.7—012	11,921
56369	62026	C07dl/16	12q.24	547.431.2	11,872
56384	61765	C07c 55/14	12.011	547.485.8	11,905
56397	70456	B01d 33/02	12d.15/01; 12d 27	66.066/067	11,872
56587	61882	A61k 27/10	30h, 2/30	661.842	12,978
56611	62922	C07c 101/00	12q, 6/01	661.732.4	12,986
56612	62979	C07d 43/20	12p, 11/01	547.94.66/547.466.07	12,955
56627	61886	C01b 33/18	12i, 33/18	661.183.7/678.046.2	12,973
56635	66752	C01c 1/16	12k, 1/16	661521	12,960

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării D.G.P. Tc. nr. 137/6784/1974

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 4 4304

REBONEX

OMBINATUL
ETROCHIMIC
ITEȘTI

Valorificînd superior unele uleiuri din industria petrolieră și cocso-chimică, produce negru de fum de înaltă abraziune de tip HAF și ISAF — cunoscuta și apreciata marcă REBONEX — utilizat cu succes în industria anvelopelor.

Detalii și mostre se obțin la:

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII
ȘI PETROCHIMIE
PLOIEȘTI — ROMÂNIA

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

INTREPRINDEREA CHIMICĂ DUDEȘTI

Produce:

◇ Apă oxigenată 35% de înaltă puritate

◇ Peroxid de lauroil 98%

◇ Peroxid de nonanoil 75% în ulei alb

◇ Peroxid de benzoil 75% cu 25% apă

◇ Peroxid de ciclohexanonă 95%

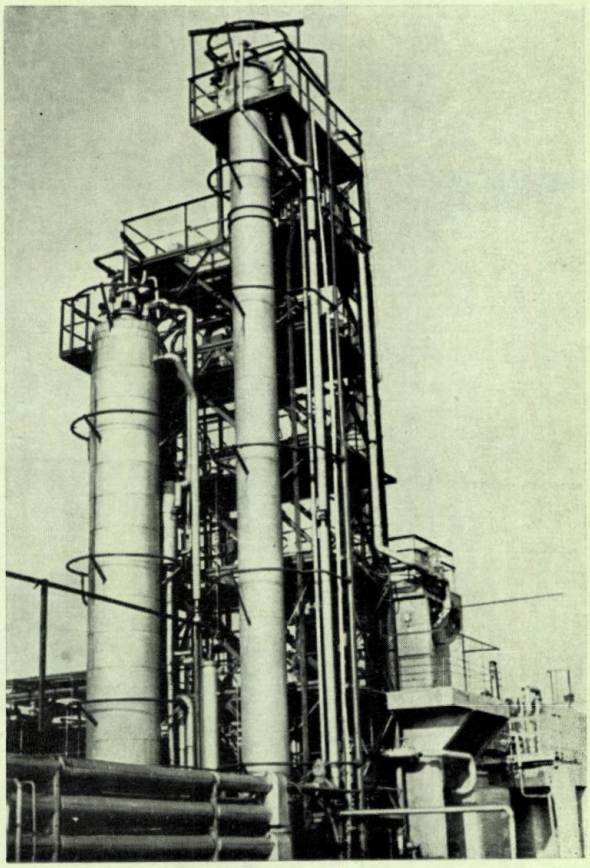
◇ Peroxid de ciclohexanonă (soluție în acetat de butil)

◇ Peroxid de ciclohexanonă (soluție în trietil fosfat)

◇ Peroxid de di-*t*-butil 97%

◇ Perbenzoat de *t*-butil 95%

◇ Peroxid de uree



Daction CS (cationit puternic acid)

Daction AT4 (anionit puternic bazic)

◇ Acid fluorhidric tehnic 38—40%

◇ Acid fluorhidric p.a. 38—40%

◇ Acid fluorhidric pentru uz electronic (de înaltă puritate) 48—50%

◇ Lifrom (lichid de frînă pentru autovehicule)

◇ Lifrom super

◇ Antigel (lichid de răcire pentru autovehicule avînd punctul de congelare la —40°C)

◇ Solvid (etil celosolv — solvent în industria lacurilor și vopselelor)

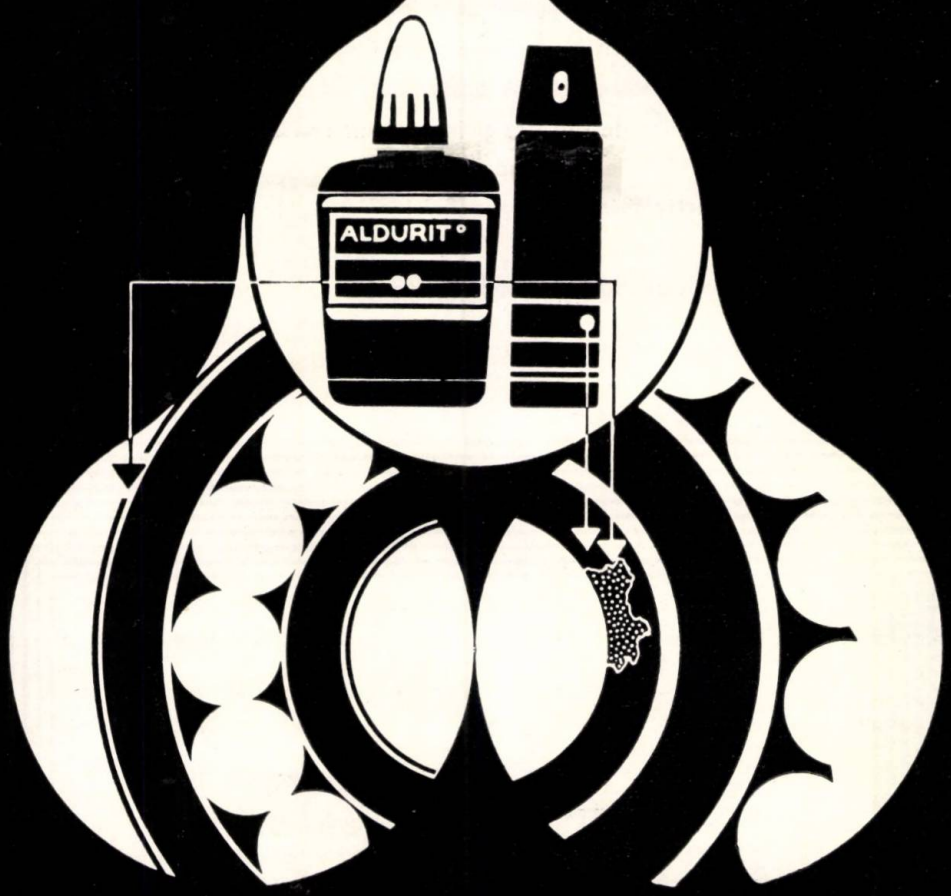
ÎNTREPRINDEREA CHIMICĂ DUDEȘTI

Bd. Ion Șulea 246 — Sector IV
București

Telefon: 43.10.09 — Telex 011—448

O NOUĂ CALE PENTRU
REDUCEREA CHELTUIELILOR

ALDURIT®



CE REPREZINTĂ ALDURIT®?

Un nou tip de chit monocomponent lichid pe bază de rășini sintetice cu multiple posibilități de aplicare în construcția de mașini și în lucrări de reparație. După aplicarea acestui chit între două metale are loc priza și prezintă

Gama largă de vîscozitate, între 15—15 000 cP, permite completarea jocurilor de la 0,05 la 0,35 mm și prezintă o rezistivitate de la 50—150 kgf/cm², în intervalul de temperatură de la —50 la +150°C. La nevoie piesele pot fi readuse în stare inițială prin încălzire la 180°C sau prin aplicarea unei forțe superioare limitei de rezistivitate a chitului.

CUM ȘI CÎND SE FOLOSEȘTE ALDURIT®?

În contact cu fierul și cuprul Aldurit® face de la sine priză. În combinație cu activatorii speciali, care se livrează împreună cu Aldurit®, polimerizarea se produce și pe alte metale ca și pe o serie de materiale plastice. Activatorii reduc de asemenea și durata de polimerizare la cîteva minute. Pentru diferite domenii de aplicare au fost realizate patru tipuri de Aldurit®.

Tip N — pentru fixarea lagărelor pe axe, etanșarea dispozitivelor hidraulice și pneumatice. Se elimină prin aceasta necesitatea unei respectări riguroase a toleranțelor dimensionale.

Tip S — pentru fixarea și asigurarea pieselor expuse oscilațiilor.

Aldurit® înclocuiește alte metode de asigurare prea costisitoare.

Tip V și W — pentru asigurarea de îmbinări cu filet, tub sau flanș, pentru etanșarea de blocuri de motoare etc.

ALDURIT® + PULBERE METALICĂ

O nouă posibilitate de aplicare se realizează printr-o combinație de Aldurit™ și diferite pulberi metalice. Un amestec de Aldurit® și metal poate fi folosit în mod avantajos și sigur pentru corectarea pieselor matrițate sau prelucrate greșit, ca și pentru repararea economică a unor piese defecte. La cerere pot fi livrate pulberi metalice împreună cu Aldurit®. O documentare cuprinzătoare în legătură cu aplicarea de Aldurit® vă stă la dispoziție.

Unicul exportator

CHEMAPOL

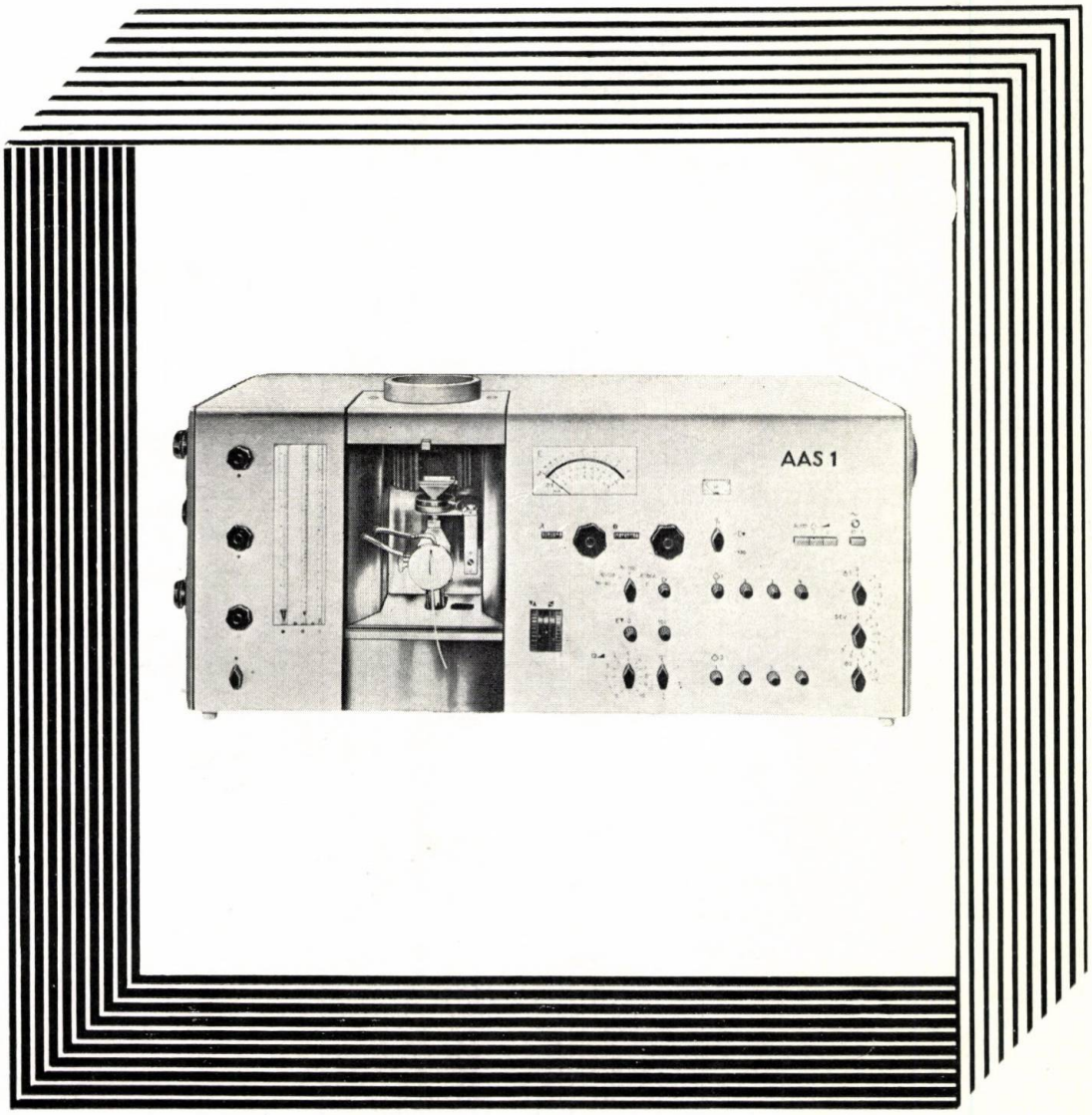
CHEMAPOL AG
Kodansca 46
100 10 Praha 10
R.S. Cehoslovacă

Telefon 715
Telex 122021

Repede, multilateral, economic...

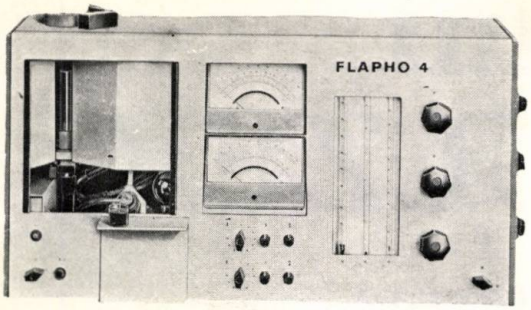
CARL ZEISS JENA

Spectrometrul de absorbţie atomică AAS 1 produs de VEB Carl Zeiss JENA este un aparat pentru analize flamfotometrice în absorbţie şi emisie cu multe particularităţi. În baza randamentului său, multilateralitate şi dezvoltare tehnică desăvîrşită, este utilizat în aceeaşi măsură pentru analize de serie ca şi în probleme de cercetare mai pretenţioase. La AAS 1 de la introducerea probei şi pînă la determinarea respectiv citirea valorii definitive nu trec nici 5 sec. În acest timp se consumă mai puţin de 0,5 ml din materialul de probă.



VEB Carl Zeiss JENA · DDR

Republica Democrată Germană



CARL ZEISS JENA

UN APARAT CU RUTINĂ

Dacă vă trebuie
un aparat de încredere
pentru determinările dv. de
rutină de elemente alcaline și
alcalino-pămîntoase, vă putem reco-
manda aparatul nostru.

Flamfotometrul

FLAPHO 4

Deoarece:
Printr-un sistem de două canale este posibilă determinarea
simultană a două elemente la un consum de substanță
redus. FLAPHO 4 oferă filtre metalice de inter-
ferență rapid schimbabile pentru Na, K,
Ca, Li, Rb. Pentru utilizarea în medicină
FLAPHO 4 posedă scale etalonate
în mval/1 pentru Na,
K, Ca.

VEB Carl Zeiss JENA · DDR

Deutsche Demokratische Republik

Variaţiuni pe o temă SULZER

Compresoare izoterme

Clasicii moderni

Componente standard asamblate și adaptate cerințelor specifice. Componente modulate, verificate și perfecționate în decursul anilor — compresoarele izoterme ale firmei SULZER. Unități de capacitate variabile pentru debite de intrare între 3500 și 450 000 m³/h și presiuni de refulare între 6 și 12 bar. abs. Compresoarele, îmbină eficiența cu siguranța în exploatare.

Ultima variantă, compresorul ARI, cuprinde o secțiune axială cu 6 trepte și o secțiune centrifugală, izotermă, cu 3 trepte. El reunește toate meritele cunoscute ale mașinilor SULZER :

— construcție compactă, reclamînd un spațiu minim de montaj;

— randament ridicat printr-un flux meticulos conceput și o răcire intermediară intensivă;

— dispozitiv special de reglare a debitelor ;

— ușurința accesului, asamblării și dezasamblării ;

— simplitatea montajului.

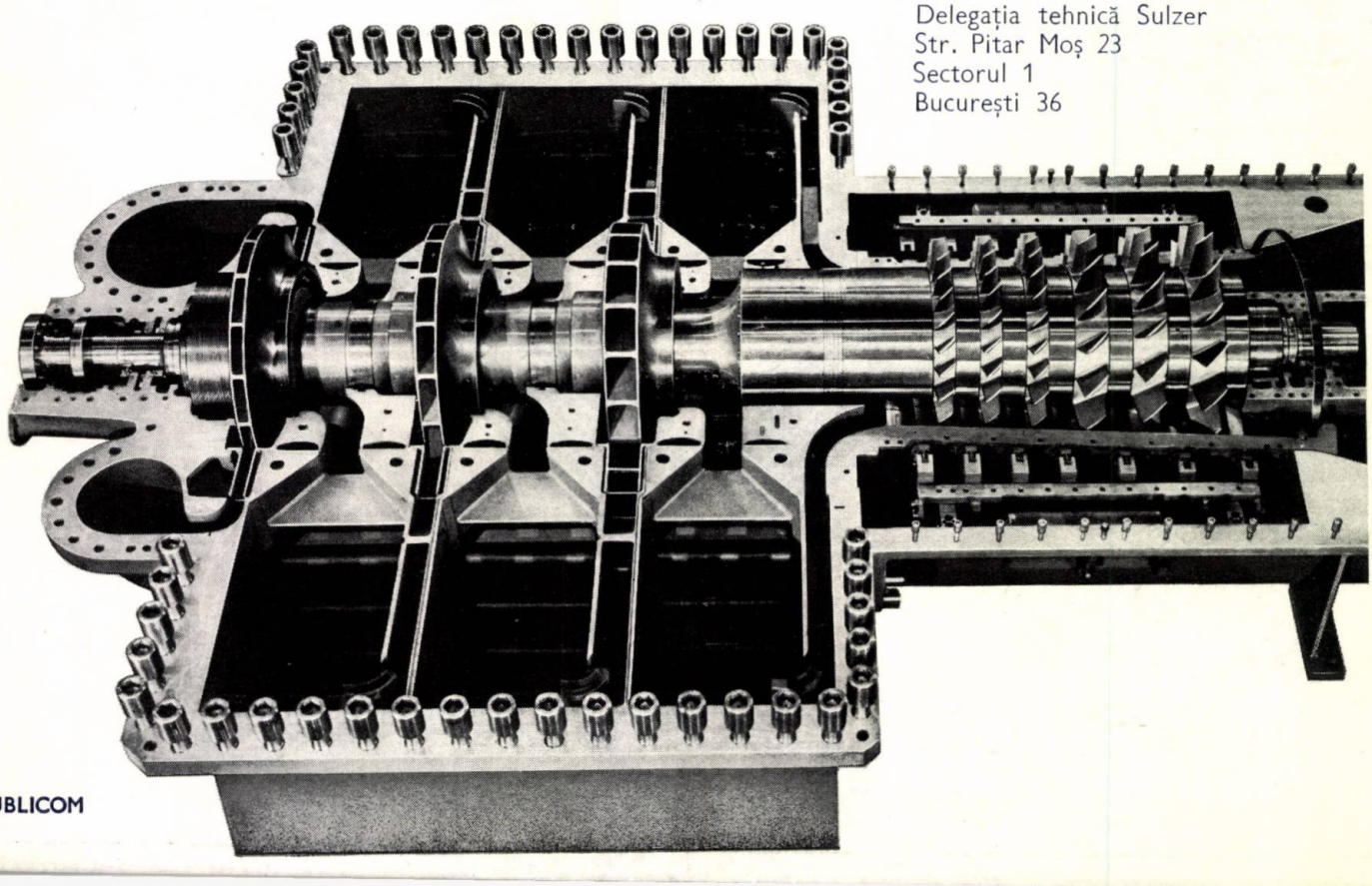
Compresoarele izoterme SULZER sînt adaptabile condițiilor de exploatare, în fabricile de oxigen, industria minieră, industria chimică și petrochimică și multe altele. Elementele de concepție clasică conlucrează venind în întîmpinarea cerințelor de astăzi și de mîine. Dacă cerințele Dv. sînt deosebite adresați-vă unui specialist. Consultați specialistul SULZER.

SULZER®

Siguranță prin experiență

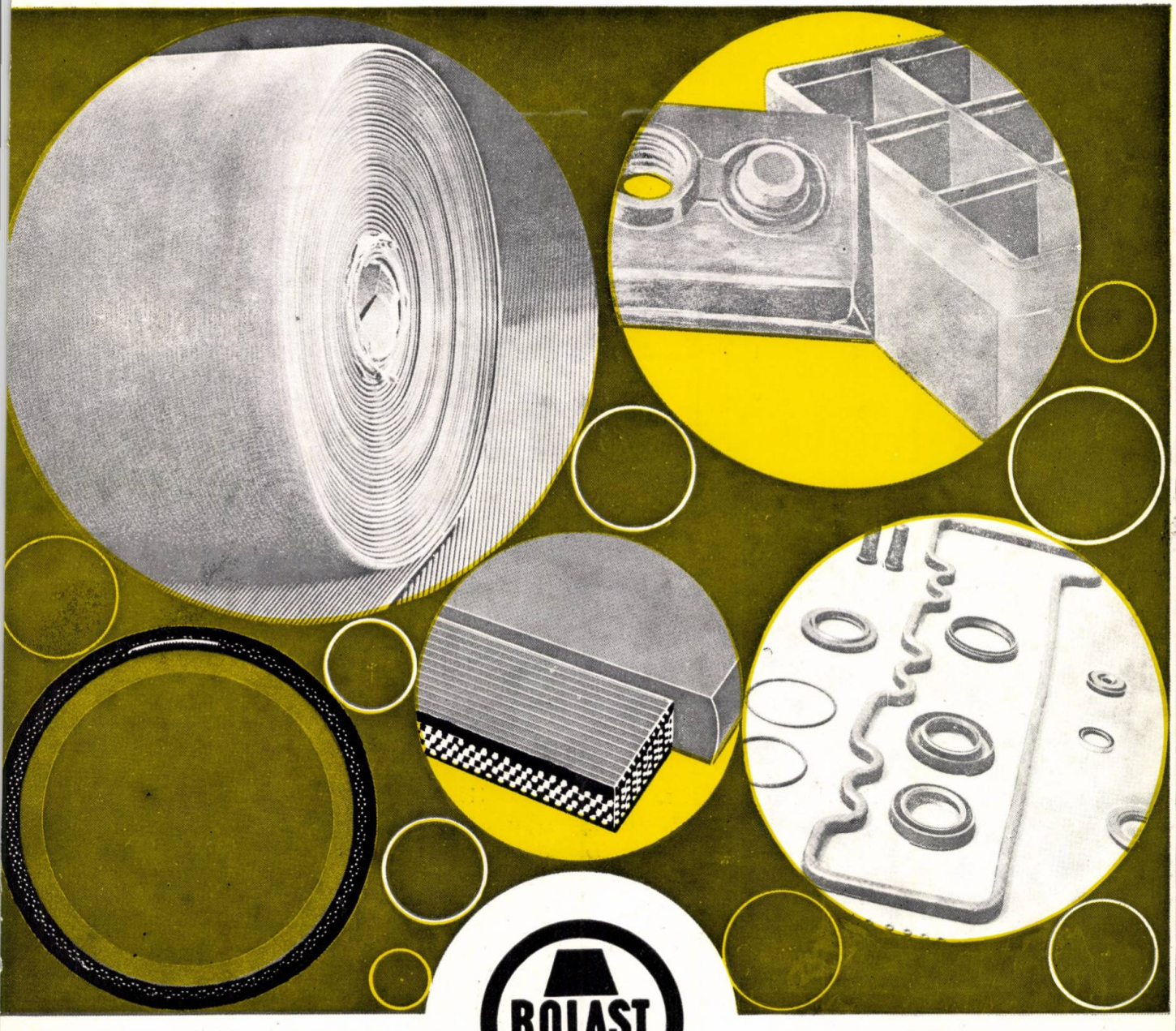
Sulzer-Brothers-Limited
P.O. Box
CH-8023 Zürich, Elveția
Group Department Thermal
Turbomachinery.
Telefon 01 44 22 71

Delegația tehnică Sulzer
Str. Pitar Moș 23
Sectorul 1
București 36



PUBLICOM

COMBINATUL DE ARTICOLE TEHNICE DIN CAUCIUC · PITEȘTI



ROLAST
PITEȘTI

Str. Dobrogeanu Gherea nr. 82
Tel. 33377

produce:

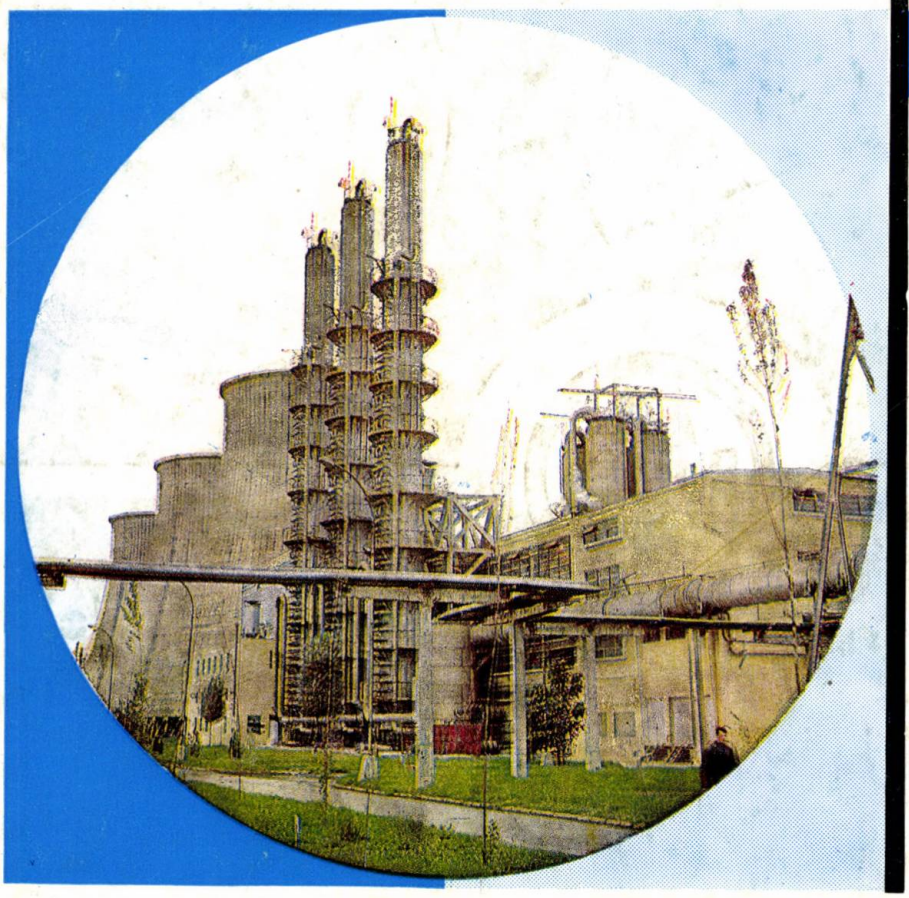
- *Benzi transport cu cord de oțel*
- *Benzi cu inserție sintetică și textilă*
- *Curele late*
- *Plăci — covoare*
- *Pînze combine*
- *Furtune*
- *Manșoane radiator auto*
- *Garnituri presate*
- *Articole de ebonită*
- *Roți și valțuri cauciucate*
- *Articole confecționate*
- *Soluții — adezivi chituri*
- *Garnituri profilate compacte și buretoase*

Combinatul de îngrășăminte chimice Tg. Mure

produce
și
livrează

- **Oxigen tehnic** **99,8 %**
- **Argon pur** **99,99 %**
- **Amoniac anhidru** **99,8 %**
- **Azotat de amoniu — îngrășământ granulat neaglomerabil 33,5 % N**
- **Hîrtie fotografică—diverse sortimente**

1975 FEB 04



COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE TG. MUREȘ

Str. Gh. Doja, nr. 300
Telefon: 14614 — 14620
Telex: 035246

AZOMUREȘ